

KELLY APARECIDA DIAS DE FREITAS CASTRO

IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES
ESFOLIADOS E FUNCIONALIZADOS

CURITIBA
2009

KELLY APARECIDA DIAS DE FREITAS CASTRO

IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES
ESFOLIADOS E FUNCIONALIZADOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química - Área de concentração: Química Inorgânica do Curso de Pós Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki

Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA
2009

TERMO DE APROVAÇÃO

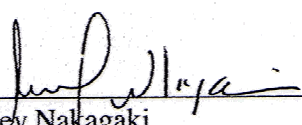
**IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES
ESFOLIADOS E FUNCIONALIZADOS**

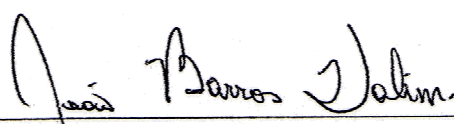
por

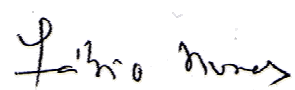
KELLY APARECIDA DIAS DE FREITAS CASTRO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. João Barros Valim
Fac. de Fm. Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP


Prof. Dr. Fabio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 06 de julho de 2009.

A DEUS

Por nunca ter me deixado nos momentos difíceis.

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai Antônio, à minha mãe Sirlene, ao meu irmão Bruno e ao meu amado priminho Rafael, que sempre me apoiaram e incentivaram em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki pela excelente orientação desde a iniciação científica, pela paciência, incentivo, compreensão, amizade e pelo exemplo que é como pessoa e pesquisadora.

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych pela co-orientação, pela sua disposição em ajudar e pelas contribuições e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Sueli Maria Drechsel por ter aceitado participar da minha banca de qualificação, pelas contribuições na finalização deste trabalho, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho, pela agradável companhia e disposição em ajudar.

Ao Prof. Dr. Fabio Souza Nunes por ter aceitado participar da banca de defesa desta dissertação, pela agradável convivência e pela colaboração durante os anos de iniciação científica e mestrado.

Ao Prof. Dr. João Barros Valim por ter aceitado participar a banca de defesa desta dissertação.

Aos Prof. Dr. Márcio Perez de Araújo por ter aceitado participar da banca de qualificação e pelas sugestões e contribuições para a finalização deste trabalho.

A grande amiga Matilte Halma por toda ajuda no laboratório desde a iniciação científica, pelas contribuições no desenvolvimento neste trabalho e pela sua amizade sincera.

Ao mestrando e grande amigo Guilherme Sippel Machado por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho, pela sua disposição em ajudar, pela convivência e pela amizade sincera.

Á grande amiga Silvana Teresinha Castaman pela amizade sincera, companhia nas padronizações do cromatógrafo e análises de EPR e pelas conversas jogadas fora.

Ao doutorando Alesandro Bail pela disposição em ajudar, pela convivência no laboratório e amizade.

Aos grandes amigos Heron Vrubel, Clovis Piovesan que foram fundamentais nos meus primeiros anos de iniciação científica.

Á amiga Ellery Regina Garbelini pelo incentivo durante o desenvolvimento da dissertação, por sempre me escutar, pelos momentos de distração e principalmente por sua amizade.

Aos grandes amigos que fiz no laboratório: Angela Cristina Raimondi, Dayane Mey Reis, Fabiana Hitomi Ono Ishiruji, Henrique Okada, João Paulo de Oliveira Souza, Monique de Faria Hermann, Kamila Seki Kioshima, Kátia Cristina Molgero Westrup, Vitor Hugo Cardozo Verzenhassi, Thais Evangelista Ferreira.

A Geani Maria Ucoski Alberti não só pela sua amizade, mas também pela companhia no laboratório até mais tarde, inclusive aos sábados.

Ao Rafael Marangoni pelas contribuições neste trabalho e disposição em discutir resultados.

Ao Prof. Dr. Wido Schreiner do Departamento de Física pelas análises de XPS.

A amiga Paula Zangaro pelas análises de NMR.

À Vera Regina Fontana Piontike e Rosângela Borges Freitas do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas análises de microscopia eletrônica.

A todos os integrantes e ex-integrantes (professores e alunos) do Laboratório de Bioinorgânica da Universidade Federal do Paraná pela convivência.

Aos colegas e amigos do grupo de pesquisa: André Fritsche Fernandes, Bruno Ricardo Costa Ferreira, Camila Anchau Wegermann, Carolina Correa, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, Jacqueline Aparecida Marques, Pedro Braga Groszewicz, Ricardo Ferraz da Silva, Vannia Cristina dos Santos e Victor Hugo Rodrigues de Souza.

A todos os professores, funcionários e colegas do departamento de química da Universidade Federal do Paraná.

Aos amigos: Fábio da Silva Lisboa, Erika Cristina Zago, Jefferson Pereira, Karolliny Manuelle Vidal, Leandro José Cavichiolo, Laudicéia Rocha, Maraíza Rodrigues Pereira, Vanessa Vargas.

A toda minha família, em especial ao meu tio Joari Roberto pelo constante apoio e incentivo e a todos os meus amigos.

Ao Gabrielzinho e a Geovanna pelo carinho.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, UFPR, Fundação Araucária e PADCT pelo apoio financeiro, especialmente à CAPES, pela bolsa de estudos concedida para realização deste trabalho.

De Shirley Nakagaki para a mestrande Kelly Castro:
O mais nobre prazer é a alegria de compreender (Leonardo da Vinci)

SUMÁRIO

ABREVIATURAS UTILIZADAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. Introdução	1
1.1. Citocromo P- 450.....	1
1.2. Metaloporfirinas sintéticas como catalisadores de reações de oxidação.....	4
1.3. Suportes inorgânicos.....	7
1.3.1. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)	7
1.4. Aplicações catalíticas de sólidos obtidos pela imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos.....	11
1.4.1. Oxidação de alcanos.....	12
1.4.2. Oxidação de alcenos.....	13
2. Objetivos	15
2.1. Objetivos gerais.....	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3. Materiais e métodos	16
3.1. Reagentes e solventes.....	16
3.2. Aparelhos e dispositivos de pequeno porte utilizados.....	18
3.3. Caracterizações instrumentais.....	18
3.4. Metodologia.....	19
3.4.1. Preparação das porfirinas base livre.....	19
3.4.1. Sulfonação da porfirinas [H ₂ (TDFPP)] para obtenção da [H ₂ (TDFSPP)].....	19
3.4.2. Metalação da porfirina base livre [H ₂ (TDFSPP)] com ferro (III).....	20
3.4.3. Purificação da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)].....	20
3.4.4. Preparação do Hidróxido duplo lamelar.....	21
3.4.5. Esfoliação do HDL1 ou HDL2.....	22
3.4.6. Intercalação de moléculas orgânicas no HDL1 ou HDL2 esfoliado.....	22

3.4.7. Intercalação da trietanolamina no HDL2.....	23
3.4.8. Imobilização das ferroporfirinas nos sólidos de HDL modificados.....	23
3.4.9. Reações de Catálise de oxidação.....	24
4. Resultados e discussão.....	26
4.1. Sulfonação de porfirinas base livre.....	26
4.2. Metalação e purificação de porfirinas com Fe(III).....	29
4.3. Síntese do Hidróxido duplo lamelar.....	31
4.4. Esfoliação do HDL1 ou HDL2.....	36
4.5. Tentativas de Intercalação/funcionalização de moléculas orgânicas no HDL1 ou HDL2 esfoliados e HDL2.....	38
4.5.1. Ácido Tiosalicílico.....	39
4.5.2. N-fosfonometil glicina.....	44
4.5.3. Ácido fosfonoacético.....	49
4.5.4. Intercalação da trietanolamina (TEA) no HDL2.....	52
4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	56
4.6. Imobilização das ferroporfirinas nos suportes.....	57
4.6.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	58
4.6.2. Difractometria de raios X.....	60
4.6.3. Espectroscopia UV-Vis.....	65
4.6.4. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	67
4.7. Investigação da atividade catalítica.....	69
4.7.1. Oxidação do Cicloocteno.....	70
4.7.2. Oxidação do Cicloexano.....	72
4.7.3. Oxidação do Heptano.....	82
5. Considerações Finais.....	85
6. Referências bibliográficas.....	88

ABREVIATURAS UTILIZADAS

DCM: diclorometano

DMF: N,N'-dimetilformamida

XRD: Difractometria de raios X

EDX: espectrometria de energia dispersiva de raios-x

EPR: Ressonância Paramagnética Eletrônica

FTIR: espectroscopia vibracional na região do infravermelho

FePor: ferroporfirina em geral

Fe(TDFPP)] – 5,10,15,20 – meso – 2,6-difluorfenilporfirina de ferro III

Fe(TPFPP)] – 5,10,15,20 – meso – pentafluorfenilporfirina de ferro III

[Fe(TDFSPP)] = [Fe(TDFSPP)]³⁻ – ânion de 5,10,15,20 – meso – 2,6-difluor-3-sulfonatofenil porfirinato ferro III

HDL: hidróxido duplo lamelar

HDLA: hidróxido duplo lamelar contendo o ácido tiosalicílico

HDLF: hidróxido duplo lamelar contendo N-fosfonometil glicina

HDLAF :hidróxido duplo lamelar contendo ácido fosfonoacético

HDLTRI : hidróxido duplo lamelar na presença da trietanolamina

MeOH: metanol

NMR: Ressonância Magnética Nuclear

UV-Vis: espectroscopia eletrônica na região do Ultra Violeta e Visível.

XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X

3-APTS: 3 aminopropil trietoxissilano

Observação: Para simplificação, os contra-íons e cargas das porfirinas e ferroporfirinas serão omitidos no texto deste trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da protoporfirina IX.....	2
Figura 2: Representação esquemática do ciclo de reação do citocromo P-450.....	3
Figura 3: Representação esquemática das porfirinas de 1ª geração (a) 2ª geração (b) e 3ª geração (c).....	5
Figura 4: Estrutura esquemática dos hidróxidos duplos lamelares. (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela.....	8
Figura 5: Estrutura representativa das ferroporfirinas utilizadas neste trabalho.....	17
Figura 6: Espectros UV-Vis das porfirinas (a) $[H_2(TDFPP)]$ e (b) $[H_2(TDFSPP)]^{4-}$ em DCM:MeOH (1:1 v/v).....	26
Figura 7: FTIR da porfirina $[H_2(TDFSPP)]$	27
Figura 8: NMR da porfirina $[H_2(TDFSPP)]$	28
Figura 9: Espectros de absorção no UV-Vis (a) $[H_2(TDFSPP)]$ em H_2O (b) $[Fe(TDFSPP)]$ em H_2O	31
Figura 10: XRD dos hidróxidos duplos lamelares preparados (a) HDL1 (b) HDL2 e (c) HDL3.....	32
Figura 11: Espectros de FTIR dos hidróxidos duplos lamelares preparados (a) HDL1 (b) HDL2 e (c) HDL3.....	33
Figura 12: SEM do sólido HDL1.....	34
Figura 13: XPS do sólido HDL1.....	34
Figura 14: EDX obtido para o sólido HDL1.....	35
Figura 15: Representação esquemática dos processos físicos e químicos aos quais o sólido HDL pode ser submetido.....	36
Figura 16: Espalhamento de um feixe de luz (a) antes e (b) após o processo de esfoliação.....	37
Figura 17: Difratogramas obtidos para o HDL1 preparados, esfoliados e reestruturados (a) HDL1 (b) HDLE e (c) HDLE reestruturado.....	38
Figura 18: Estruturas dos compostos (a) ácido tiosalicílico (b) N-fosfonometil glicina (c) ácido fosfonoacético (d) trietanolamina.....	39
Figura 19: Difratograma do sólido obtido pelo processo de intercalação do ácido tiosalicílico no HDL previamente esfoliado. (a) Ácido Tiosalicílico (b) HDL e (c) HDLA.....	40
Figura 20: Espectros de infravermelho do sólido obtido pelo processo de intercalação do ácido tiosalicílico no HDL previamente esfoliado.....	41
Figura 21: Espectro de UV-Vis do sólido obtido (HDLA) após o processo de	

intercalação.....	42
Figura 22: Difratoograma do sólido obtido pelo processo de intercalação do ácido tiosalícílico no HDL em sistema de refluxo. (a) HDL1 e (b) HDLA2.....	43
Figura 23: FTIR do sólido obtido pelo processo de intercalação do ácido tiosalícílico no HDL em sistema de refluxo. (a) HDL1 e (b) HDLA2.....	43
Figura 24: Espectro de FTIR do sólido obtido no processo de intercalação do ânion glifosato no HDL previamente esfoliado (sólido HDLF).....	45
Figura 25: XRD do sólido obtido no processo de intercalação do ânion glifosato no HDL previamente esfoliado (sólido HDLF).....	45
Figura 26: Proposta de intercalação e funcionalização (modificação química) para o ânion glifosato.....	47
Figura 27: Representação esquemática do processo da funcionalização do HDL pelo grupo N-fosfonometil glicina.....	48
Figura 28: XRD do sólido obtido (HDLAF) no processo de intercalação e do precursor HDL (a) HDLAF e (b) HDL2.....	50
Figura 29: FTIR do sólido obtido (HDLAF) no processo de intercalação e do precursor HDL (a) HDLAF e (b) HDL2.....	50
Figura 30: XRD do sólido HDL2 antes e após o processo de interação com a trietanolamina (a) HDLTRI e (b) HDL2.....	53
Figura 31: FTIR do sólido HDL2 antes e após o processo de interação com a trietanolamina (a) HDLTRI e (b) HDL2.....	54
Figura 32: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) de baixa resolução HDL2 antes e após o processo de interação com a trietanolamina (a) HDLTRI e (b) HDL2.....	54
Figura 33: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) de alta resolução HDL2 antes e após o processo de interação com a trietanolamina (a) HDLTRI e (b) HDL2.....	55
Figura 34: Imagem de SEM para o sólido HDLTRI.....	56
Figura 35: Espectros FTIR dos sólidos obtidos após processo de imobilização da ferroporfirina em diferentes sólidos de HDL.....	59
Figura 36: Espectros FTIR dos suportes.....	59
Figura 37: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas. (a) HDL (b) FeTPFPP-HDL (c) FeTDFPP-HDL e (d) FeTDFSPP-HDL.....	60
Figura 38: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas. (a) HDLA (b) FeTPFPP-HDLA (c) FeTDFPP-HDLA e (d) FeTDFSPP-HDLA.....	61
Figura 39: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas no sólido de	

HDL denominando HDLF. (a) HDLF (b) FeTPFPP-HDLF (c) FeTDFPP-HDLF e (d) FeTDFSPP-HDLF.....	62
Figura 40: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas. (a) HDLAF (b) FeTPFPP-HDLAF (c) FeTDFPP-HDLAF e (d) FeTDFSPP-HDLAF.....	63
Figura 41: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas. (a) HDLTRI (b) FeTPFPP-HDLTRI (c) FeTDFPP-HDLTRI e (d) FeTDFSPP-HDLTRI.....	63
Figura 42: XPS do sólido obtido da imobilização da ferroporfirina [Fe(TPFPP)] no HDLTRI.....	64
Figura 43: UV-Vis dos sólidos submetidos ao processo de imobilização.....	66
Figura 44: Espectros de EPR para os sólidos obtidos na imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] em diferentes suportes.....	67
Figura 45: Espectros de EPR para os sólidos obtidos na imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFPP)] em diferentes suportes.....	68
Figura 46: Espectros de EPR para os sólidos obtidos na imobilização da ferroporfirina [Fe(TPFPP)] em diferentes suportes	69
Figura 47: Mecanismo de hidroxilação do cicloexano utilizando ferroporfirinas.....	76
Figura 48: Estudo da variação dos rendimentos de reação em função do tempo de reação de catálise de oxidação do cicloexano utilizando o sólido FeTPFPP-HDLTRI como catalisador.....	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Nomenclatura das porfirinas e ferroporfirinas utilizadas neste trabalho.....	17
Tabela 2: Equipamentos utilizados.....	18
Tabela 3: Razões atômicas dos sólidos de hidróxidos duplos lamelares preparados neste trabalho e determinadas a partir da análise de EDX.....	35
Tabela 4: Composição química obtida por EDX.....	42
Tabela 5: Composição química obtida por EDX.....	49
Tabela 6: Composição química obtida por EDX.....	52
Tabela 7: Composição química obtida por EDX para o HDL-TRI.....	56
Tabela 8: Concentração das ferroporfirinas nos suportes.....	58
Tabela 9: Resultados obtidos nas reações de epoxidação do cicloocteno catalisadas pelas FePor [Fe(TPFPP)], [Fe(TDFPP)] e [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea)	71
Tabela 10: Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela FePor [Fe(TPFPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea)	74
Tabela 11: Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela FePor [Fe(TDFPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea)	74
Tabela 12: Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela FePor [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea)	75
Tabela 13: Resultados obtidos nas reações (em diferentes tempos) de oxidação do cicloexano catalisadas por [Fe(TDFSPP)] imobilizada em diferentes suportes.....	77
Tabela 14: Resultados obtidos na oxidação do cicloexanol utilizando diferentes catalisadores.....	78
Tabela 15: Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas por catalisadores reutilizados.....	79
Tabela 16: Resultados obtidos nas reações de oxidação do heptano catalisadas pelas FePor [Fe(TPFPP)], [Fe(TDFPP)] e [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea).....	83

RESUMO

Metaloportirinas são importantes exemplos de complexos macrocíclicos que têm atraído muita atenção pelo seu papel como catalisador eficiente e seletivo em uma série de reações de oxidação. Embora sejam compostos de reconhecida atividade catalítica em sistemas homogêneos, na oxidação de hidrocarbonetos, a dificuldade de reutilização tem levado a busca de processos de heterogeneização destes compostos visando aumentar a eficiência catalítica e a possibilidade de obtenção de sólidos catalíticos mais seletivos a determinados tipos de reações. Como um exemplo de sólido adequado na heterogeneização de metaloportirinas, recentemente temos utilizado os hidróxidos duplos lamelares (HDLs). Os HDLs representam uma importante classe de materiais inorgânicos, consistindo de lamelas de hidróxidos de metais carregadas positivamente, empilhadas ao longo da direção basal e separadas por ânions hidratados intercalados. Neste trabalho, investigou-se o processo de intercalação e funcionalização de HDLs para torná-los mais apropriados e adequados a imobilização de espécies catalíticas como as metaloportirinas. Processos de imobilização com diferentes ferroporirinas foram efetuados, assim como um estudo preliminar na oxidação de alcanos e alcenos, com o objetivo de se obter catalisadores que sejam ao mesmo tempo seletivos e eficientes. Os catalisadores suportados foram utilizados na oxidação dos substratos orgânicos cicloocteno, cicloexano e heptano, obtendo-se seletividade e eficiência, sendo que o conjunto suporte/ferroporirina levou a seletividades diferenciadas. As reações de reutilização dos catalisadores mostraram pouca perda de eficiência catalítica, o que viabiliza processos de recuperação e re-uso (reciclagem)

ABSTRACT

Metalloporphyrins are important examples of macrocyclic complexes that have attracted much attention for their role as efficient and selective catalyst in a series of oxidation reactions. Although composed of recognized catalytic activity in homogeneous systems, the oxidation of hydrocarbons, the difficulty of reuse has led the search for processes of these compounds immobilization to increase the catalytic efficiency and the possibility of obtaining more selective solid catalyst for certain types of reactions. Examples of an appropriate solid for immobilization metalloporphyrins widely used are layered double hydroxide (LDH), whose represent an important class of inorganic materials, consisting of layer of positively charged metal hydroxide, stacked along the basal direction and separated by intercalated hydrated anions. In this work, it was investigated the process of intercalation and chemical modification of LDHs to make them more appropriate process for immobilization catalytic species as metalloporphyrins. Immobilization processes were performed with different iron porphyrins and a preliminary study on the oxidation of alkanes and alkenes, with the objective to obtain catalysts that are both efficient and selective. The supported catalysts were used in the oxidation of organic substrates cyclooctene, cyclohexane and heptane, resulting in selectivity and efficiency, the whole support/porphyrin iron has different selectivity. The reactions of reuse of the catalysts showed little loss of catalytic efficiency, which enables processes to recover and re-use (recycling).

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, grandes esforços têm sido dedicados no desenvolvimento de rotas para a obtenção de metaloporfirinas sintéticas robustas visto que estes compostos têm mostrado serem eficientes catalisadores em reações de oxidação sob condições brandas com regioseletividade e estereo-especificidade [1,2].

Este interesse crescente nesta classe de compostos bem como nos seus processos de obtenção é impulsionado pelo fato de apresentarem inúmeras aplicações em processos de oxidação com considerável potencial econômico [1].

Os hidrocarbonetos saturados são abundantes na natureza, e constituem cerca de 50% dos insumos produzidos pelas indústrias petroquímicas [3]. O seu uso se restringe basicamente a combustíveis e solventes, devido a sua baixa reatividade. A alta estabilidade destes compostos é caracterizada pela alta energia de ativação (90-104 kJ/mol) da reação.

Recentemente, tem havido muito interesse acadêmico na oxidação de hidrocarbonetos utilizando como catalisadores sais de metais de transição de baixo custo ou complexos estáveis e resistentes, dentre eles as metaloporfirinas. O principal objetivo destes estudos é o desenvolvimento de catalisadores que levem a produtos de interesse farmacêutico, interesse na indústria de alimentação (sabores, aromas), na indústria química em geral (álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, dentre outros) além de interesse na indústria de plastificantes e polímeros (como por exemplo, os epóxidos) [4,5].

O desenvolvimento de catalisadores eficientes e seletivos em reações de oxidação em condições brandas e de baixo custo tem sido um grande desafio para a pesquisa. Como consequência disto, nos últimos 30 anos, vários trabalhos têm sido relatados sobre a obtenção de complexos inspirados em sistemas biológicos visto que muitos compostos enzimáticos tem reconhecida atividade catalítica de oxidação sob condições brandas [1], mesmo na hidroxilação de hidrocarbonetos, apesar da relativa inércia da ligação C-H em substratos não ativados [1,2]. Isto inclui enzimas não heme, como a metano monooxigenase que catalisa a oxidação do metano em metanol, e as enzimas heme, como o citocromo P-450 dependente das monooxigenases.

1.1 Citocromo P-450

O citocromo P-450 representa uma grande família de enzimas heme oxigenases no sistema biológico [6]. Podem ser encontrados em todas as formas de vida (animais, plantas, bactérias, fungos). Nos mamíferos, esta enzima desempenha

papel importante na transformação de moléculas endógenas e exógenas como drogas e poluentes [1,2,7].

O nome da família de enzimas advém da detecção de uma banda a 450 nm no espectro eletrônico da enzima quando na presença de monóxido de carbono [2], que foi descoberto no fígado de porcos e ratos por Garfield [8] e Klingenberg [9]. Seis anos depois, a espécie responsável pela banda de absorção foi identificada como um tipo de citocromo, contendo a ferro protoporfirina IX (Figura 1) como sítio ativo denominado de heme proteína. A heme proteína, foi então nomeada, como citocromo P-450, devido a detecção desta banda típica denominada Soret em 450 nm [2,7] para o complexo P-450-Fe(II)-CO e freqüentemente encontrada em sistemas porfirínicos.

A família de enzimas denominada de citocromo P-450 catalisa uma série de reações que envolvem a biosíntese e a degradação de importantes compostos endógenos, tais como: hormônios esteróides, derivados de ácidos graxos ou vitaminas em mamíferos e glucosinolatos, isoflavonóides e alcalóides em plantas.

O sítio ativo dessas enzimas constitui-se de uma cavidade hidrofóbica relativamente aberta [1,2,7,10] que contém o grupo prostético (a protoporfirina IX, também denominado heme) que está ligada através do íon de ferro a um ligante axial cisteinato sendo que a outra posição axial é um sítio para aproximação do substrato [2] (Figura 1).

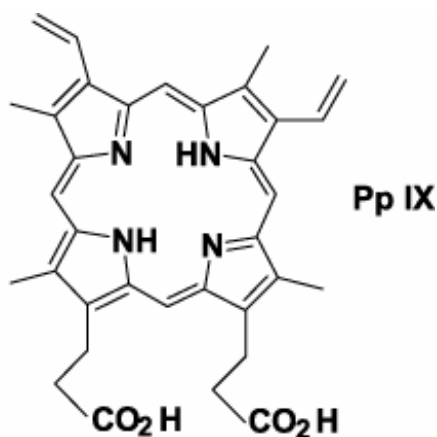


Figura 1: Representação esquemática da protoporfirina IX.

Nas reações catalisadas pelo citocromo P-450, a molécula de O_2 é ativada na presença de dois prótons e dois elétrons que são provenientes de um redutor celular NADPH, onde um átomo de oxigênio é reduzido à água, e o outro é transferido para o substrato [1-3,10-12], conforme mostrado na equação 1.1.1. Devida a esta ação característica, esta classe de enzima oxigenase também é chamada de monooxigenase:



O ciclo catalítico proposto para a ação oxidativa do citocromo P-450, baseado em diferentes trabalhos com sistemas modelos sintéticos bem como com análises espectroscópicas do sistema biológico (Figura 2), envolve a redução inicial do metal do estado férrico para o ferroso (espécie 1 para 2), ligação da molécula de oxigênio no metal (espécie 3), e uma nova redução que leva a formação da chamada “espécie ativa de oxigênio” (espécie 4) [1]. Baseado nas técnicas espectroscópicas acredita-se que nesta etapa uma espécie intermediária de alta valência seja formada, e que esta espécie seja responsável pela oxidação de diferentes substratos [1,11].

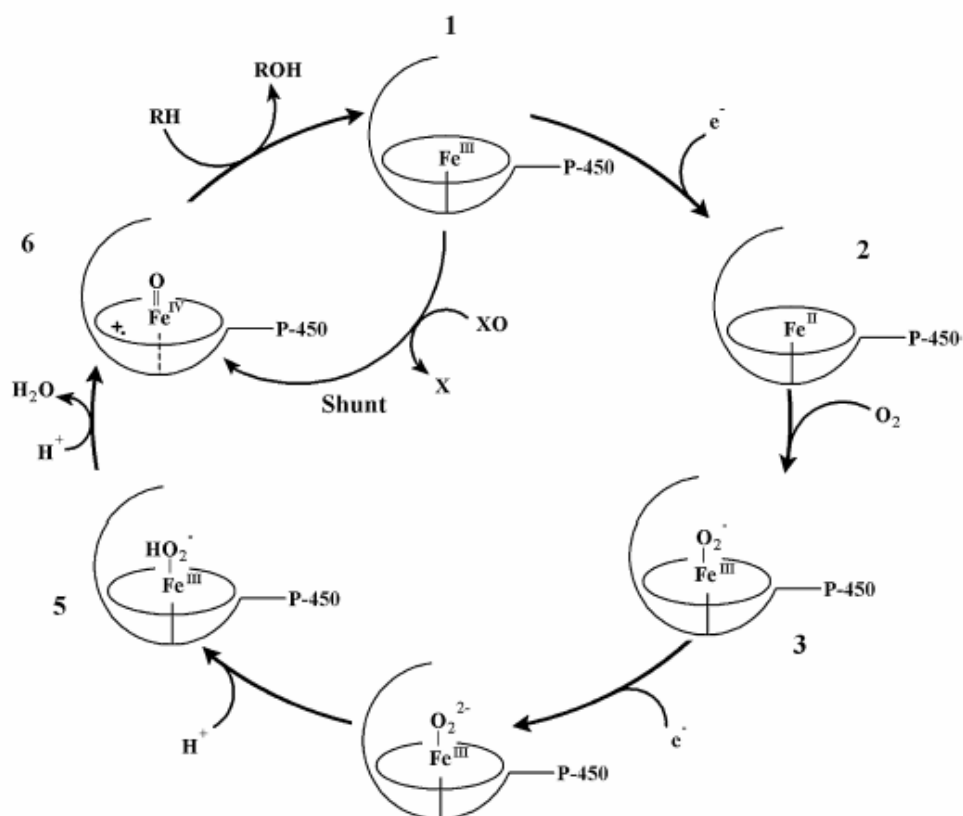


Figura 2: Representação esquemática da proposta do ciclo de reação do citocromo P-450 [13]

Observa-se na literatura muitos estudos envolvendo o citocromo P-450 desde a sua descoberta na década de 60, tanto com a enzima nativa, quanto com sistemas modelo, utilizando ferro(III)porfirinas sintéticas [14]. Os estudos com estes modelos têm auxiliado na elucidação dos mecanismos de reações de oxidação [15,16] envolvidos no citocromo P-450.

Observa-se que a investigação espectroscópica utilizando sistemas modelo com ferroporfirinas sintéticas fornece uma melhor compreensão da estrutura e reatividade das espécies intermediárias envolvidas no ciclo catalítico de oxidação utilizando ferroporfirinas [16]. Através destes resultados muitas informações podem ser inferidas sobre como as enzimas do citocromo P-450 atua no sistema biológico [1-21]. Desta forma, muitas informações sobre a possível natureza das espécies intermediárias e da espécie catalítica ativa têm sido levantadas. Além disso, grandes esforços têm sido feitos na reprodução de reações que envolvem o citocromo P-450 com os análogos sintéticos sob condições brandas, visando obter catalisadores bio-inspirados com semelhante desempenho catalítico [22-25].

1.2. Metaloporfirinas sintéticas como catalisadores de reações de oxidação

Baseado nos sistemas biológicos que desempenham papel catalítico, muitos compostos sintéticos, dentre eles as metaloporfirinas [23], têm sido preparados e investigados como catalisadores de reações de oxidação, com diferentes propósitos [18,19,26,27]. Dentre estes propósitos podem ser citados a obtenção através de processo catalíticos de: a) compostos de interesse químico industrial (produto final ou precursor de síntese) como epóxidos, álcoois e ácidos e b) compostos de interesse farmacêutico, como isômeros específicos com atividade farmacológica ou ainda, precursores de alta pureza, obtidos em vias catalíticas, adequados a síntese de medicamentos. Nestes processos muitas vezes se observa que a seletividade catalítica desejada à determinados produtos pode exigir grau elevado de sofisticação na modelagem de catalisadores específicos [2,22].

Nos últimos 20 anos observam-se na literatura muitos relatos mostrando que porfirinas sintéticas e principalmente, seus complexos de Fe (III) e Mn (III) são catalisadores eficientes e seletivos para uma série de reações de oxidações [17,28-34].

No começo das pesquisas nesta área [2,15,18-21,26,27,35] o estudo da atividade catalítica das metaloporfirinas sintéticas foi realizado em sistemas de catálise homogênea onde o catalisador e o substrato estavam na mesma fase, tendo como doador de oxigênio agentes oxidantes tais como H_2O_2 , iodosilbenzeno, $NaIO_4$, $KHSO_4$, dentre outros. O uso destes complexos mostrou alguns problemas que resultaram em baixa eficiência catalítica, visto que levavam à espécies cataliticamente inativas, à dimerização dos complexos através do estabelecimento de pontes μ -oxo entre os metais de dois anéis porfirínicos e à auto-oxidação destrutiva dos complexos devido à aproximação dos anéis do macrocíclico [22].

Nos estudos iniciais do uso de ferroporfirinas como catalisadores de reações de oxidação, inspiradas nos sistemas biológicos [36], as metaloporfirinas do tipo da tetrafenil porfirina (TPP) (Figura 3a) denominada posteriormente de porfirinas de primeira geração [22] apresentaram uma baixa atividade catalítica: cerca de 8% de álcool foi observada na oxidação de cicloexano por iodosilbenzeno catalisada pela ferro tetrafenilporfirina. Tal baixa eficiência catalítica foi comprovadamente atribuída pela oxidação destrutiva que o catalisador sofria durante a reação catalítica, resultando na perda de cor gradativa, característica da ferroporfirina, durante a reação. A facilidade com que esta ferroporfirina sofria destruição foi atribuída à ausência em sua estrutura, de grupos substituintes que a protegessem de ataques oxidativos destrutivos. Baseado nestes estudos pioneiros de Groves e colaboradores [18-19,36] a síntese de novas estruturas porfirinas foi intensificada.

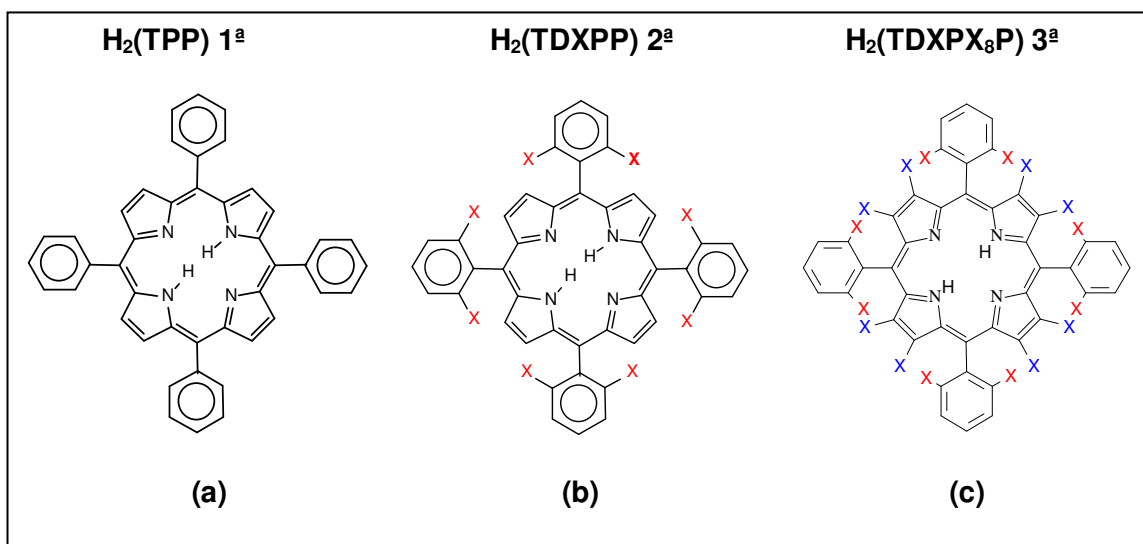


Figura 3: Representação esquemática das porfirinas de 1ª geração (a) 2ª geração (b) e 3ª geração (c).

Novas porfirinas, contendo nos substituintes *meso* do anel, grupos retiradores de elétrons ou grupamentos volumosos, foram obtidas visando minimizar a aproximação de anéis porfirínicos em solução e também os ataques oxidativos que um anel ativado poderia causar em outro ainda não ativado [22]. Essas porfirinas contendo grupamentos volumosos ou retiradores de elétrons foram denominadas porfirinas de segunda geração (Figura 3b). Quando estes grupos encontram-se nas posições β -pirrólicas do anel (Figura 3c) são denominadas porfirinas de terceira geração [22].

Estudos mostraram que a modificação estrutural de metaloporfirinas [22] contribui para um melhor desempenho catalítico em solução (catálise homogênea). Este fato é principalmente associado ao efeito estérico-eletrônico exercido pelos

substituintes, que aumenta o tempo de vida da espécie catalítica ativa em solução, inibe a formação de espécies diméricas e destruição auto-oxidativa que inativam o catalisador [17].

Além da busca de novas estruturas porfirinas robustas e resistentes capazes de desempenhar de maneira eficiente e seletiva papel catalítico em reações de oxidação, outra estratégia vem sendo cada vez mais utilizada no sentido de obter catalisadores de reações de oxidação baseados em metaloporfirinas. Trata-se da imobilização dos compostos porfirínicos em suportes inorgânicos como os argilominerais, sílicas, hidróxidos duplos lamelares, zeólitas, polímeros orgânicos, dentre outras [37-45]. Os principais objetivos de se imobilizar os complexos porfirínicos em diferentes suportes são:

- mimetizar a cavidade protéica das enzimas naturais, utilizando suportes inorgânicos rígidos e altamente organizados, na tentativa de se obter com o composto sintético a mesma seletividade e eficiência do composto biológico;
- dependendo do suporte escolhido, facilitar a caracterização das espécies intermediárias produzidas na reação catalítica;
- evitar aproximações indesejáveis entre as espécies catalíticas ativadas e não ativadas, que poderiam levar à destruição do anel porfirínico;
- possibilitar o estudo comparativo da atividade catalítica das metaloporfirinas em reações de catálise homogênea e heterogênea.

A estratégia de imobilização pode também levar a uma catálise mais seletiva visto que o conjunto complexo-suporte pode criar estruturas com cavidades e poros que levem a seletividades inusitadas tais como as de forma e tamanho de substrato [46]. Além disso, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com metaloporfirinas imobilizadas leva à fácil recuperação do catalisador do meio de reação, que pode ser efetuada por simples filtração e lavagem, otimizando o tempo de vida útil do catalisador, tornando o processo economicamente mais viável [47].

Em nosso grupo temos investigado a imobilização de diferentes metaloporfirinas de manganês e ferro em suportes inorgânicos, tais como vidros porosos [47], argilas naturais catiônicas, como é o caso da montmorilonita [48], compostos lamelares aniônicos sintéticos, como é o caso dos hidróxidos duplos lamelares [38,39,49,50], dentre outros [51,52].

Nestes estudos observou-se que: a metaloporfirina apresenta maior eficiência catalítica, se comparado à catálise homogênea; maior resistência à degradação e principalmente grande capacidade de reutilização do catalisador suportado, viabilizando a sua futura utilização comercial.

1.3. Suportes inorgânicos

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm sido intensamente pesquisados nos últimos 20 anos. Eles resultam da íntima combinação físico-química de materiais orgânicos e inorgânicos tais como nanocompósitos envolvendo polímeros e argilominerais, complexos imobilizados/intercalados em compostos lamelares, na qual a associação entre ambos os compostos e suas propriedades resultam numa fase híbrida com diferentes propriedades [53]

Nosso interesse neste tipo de material tem sido no desenvolvimento de compostos resultantes da interação de complexos porfirínicos e diferentes sólidos inorgânicos, de tal forma a obter um novo material híbrido com propriedades catalíticas inusitadas tais como seletividade [40].

Dentre os compostos utilizados como suporte inorgânico, os hidróxidos duplos lamelares, trocadores aniônicos sintéticos, têm atraído nossa atenção nos últimos anos [38,49,50].

1.3.1. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

Compostos lamelares têm despertado grande interesse recentemente por seu potencial uso industrial. O grande atrativo no seu estudo e na sua utilização é a possibilidade de se modificar o espaçamento basal, sendo que esta modificação pode ser controlada a fim de obter materiais com a composição desejada [50,54]. Além disso, os compostos lamelares podem ser utilizados em reações de esfoliação [49,54,55], reações de intercalação de moléculas e de troca iônica [51,56,57], funcionalização de superfície [49], dentre outras.

De um modo geral, os compostos lamelares podem ser classificados de acordo com as cargas elétricas presentes em suas lamelas [58]: os carregados negativamente (trocadores de cátions), os carregados positivamente (trocadores de ânions) e os compostos neutros. Dentre os compostos carregados positivamente, os hidróxidos duplos lamelares são os mais estudados.

Os HDL consistem de lamelas de hidróxidos duplos de metais carregadas positivamente, empilhadas ao longo da direção basal e separadas por ânions hidratados intercalados [38,57,59-62].

Os HDL são compostos lamelares sintéticos com uma estrutura derivada do mineral brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), onde íons magnésio são coordenados octaetricamente a grupamentos hidroxila. Esses octaedros estão ligados entre si através das arestas,

obtendo-se lamelas “bidimensionais”, que são ligadas umas às outras através de forças de van der Waals.

Com um cátion metálico divalente parcialmente substituído por um trivalente. Como consequência, as lamelas adquirem uma carga positiva $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+}$. A neutralização total das cargas lamelares é obtida com a intercalação de ânions hidratados. A fórmula geral de um HDL pode ser representada por $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot y H_2O$. Na Figura 4 é apresentada uma representação esquemática da estrutura lamelar do HDL.

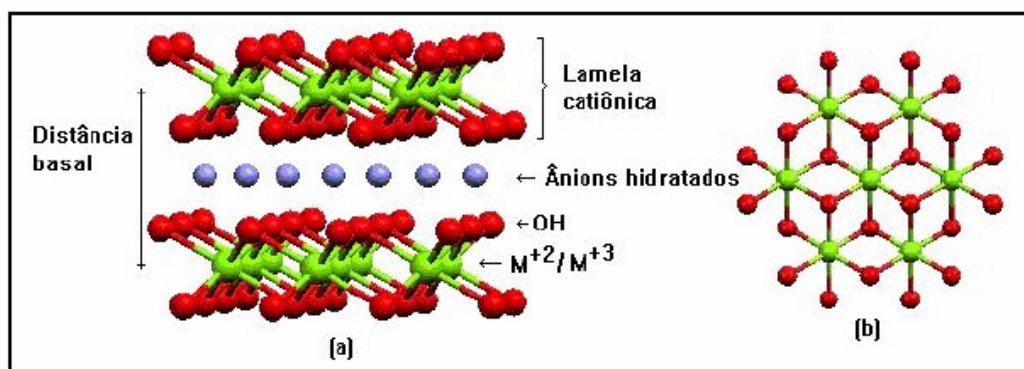


Figura 4: Estrutura esquemática dos hidróxidos duplos lamelares. (a) visão lateral e (b), visão superior de uma lamela.

Estes compostos lamelares apresentam diferentes aplicações como, por exemplo, agentes trocadores de íons, adsorventes, agentes de purificação, catalisadores em uma série de reações orgânicas (síntese de álcoois, esterificação, reações de condensação, polimerização), aplicações biológicas e medicinais, aplicações eletroquímicas, retardantes de chamas, dentre outros [54,59].

Os HDL podem ser facilmente obtidos a partir da reação de diferentes sais de metais M^{2+} e M^{3+} [59] com o ânion a ser intercalado, sob adição de uma base contendo íons hidróxido até pH geralmente próximo de 10 [55-57,62].

Geralmente os ânions NO_3^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} são encontrados no espaçamento interlamelar do HDL, neutralizando as cargas positivas presentes nas lamelas. Estes ânions são oriundos dos processos sintéticos ou, no caso do carbonato, da reação de dióxido de carbono atmosférico com o meio aquoso fortemente básico da reação. A eficiência da troca iônica dos HDL é afetada fortemente pelas propriedades dos íons interlamelares. As lamelas geralmente têm maior afinidade por ânions que apresentem uma carga maior, como por exemplo, o ânion CO_3^{2-} , que é preferencialmente intercalado em relação a outros ânions presentes no meio de reação. Por essa razão, na obtenção de HDL, que posteriormente serão utilizados em processos de troca iônica, este ânion intercalado não é desejável. Sendo assim, em geral, para a

obtenção de HDL livre de carbonato são necessárias condições experimentais muito bem controladas principalmente com relação à atmosfera.

Processos de intercalação de hidróxidos duplos lamelares são amplamente discutidos na literatura [55-57,62,63]. A intercalação de diferentes ânions no HDL através de processos como, por exemplo, a troca iônica, reestruturação das lamelas ou síntese direta das lamelas na presença do ânion a ser intercalado, pode ser acompanhada por difração de raios X (pó), espectroscopia no infravermelho e análise térmica (termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou análise térmica diferencial (DTA)). Tais técnicas podem indicar a presença dos ânions nas galerias e expansão/contração dos espaçamentos interlamelares [49,50,55-57,62-64].

A intercalação de uma série de complexos metálicos tem sido realizada como um método para preparação de catalisadores de óxidos mistos [57,65] e complexos/suportes [13,37,38,49,51].

Na literatura são descritos diferentes processos de intercalação de metaloporfirinas em compostos lamelares do tipo dos HDL [38,49,50]. Recentemente apresentamos a intercalação de ferroporfirina em HDL previamente esfoliado. Inicialmente o HDL passou por um processo de troca iônica com um ânion de grande dimensão (ânion dodecilsulfato), foi posteriormente esfoliado com o auxílio de um banho de ultrassom e finalmente o complexo foi imobilizado por precipitação da matriz lamelar esfoliada na presença da espécie aniônica (ferroporfirina aniônica) [38].

Além da intercalação, a esfoliação ou delaminação de compostos lamelares, a exemplo dos HDL, é um processo muito importante na área de química de materiais e nanotecnologia visando à preparação de materiais funcionais bidimensionais [57].

Dispersões de compostos lamelares esfoliados têm sido usadas para intercalação de biomoléculas volumosas [57], produção de catalisadores com grande área superficial [57], sensores de filmes finos multilamelares [62], camadas e membranas [62], nanotubos ocos [57], entre outros. Na esfoliação espontânea desses materiais, tais como o argilomineral esmectita em H_2O , observa-se a formação de nanolamelas. Ao contrário, a delaminação (esfoliação parcial) de materiais com alta densidade de carga, leva a formação de aglomerados após a modificação interlamelar [62]. A maioria dos sistemas lamelares esfoliados produz dispersões coloidais carregadas negativamente e, portanto o estudo desses compostos é de grande interesse na obtenção de novos materiais que formem nanolamelas carregadas positivamente [65,66].

Estudos recentes reportam o uso de formamida ($HCONH_2$) como um solvente que leva a uma esfoliação mais eficiente (dispersão coloidal de monolamelas) de HDL

[68]. Tanto a formamida quanto a H_2O tem sido utilizada na esfoliação de HDL, porém o uso da H_2O é interessante na intercalação de biomoléculas polares [66,69].

A introdução de moléculas orgânicas em matrizes inorgânicas lamelares resultando em novos materiais híbridos tem sido frequentemente descrita na literatura. Um processo que tem sido utilizado, com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica do material híbrido resultante é a funcionalização (modificação química) da molécula (hóspede) orgânica em lugar de simples processos de troca iônica [38].

Em nosso grupo de pesquisa, diferentes trabalhos já foram desenvolvidos com sucesso na obtenção de HDL esfoliados e funcionalizados [38,49,50]. Sendo que o nosso grupo foi o pioneiro na interação de metaloporfirinas com HDL, intercalação de metaloporfirinas e investigação da atividade catalítica.

Um dos primeiros trabalhos desenvolvidos com os HDL em nosso grupo de trabalho foi a imobilização de ferroporfirinas aniônicas de segunda geração, através de processos de esfoliação [29]. Análises indicaram uma imobilização superficial da ferroporfirina na superfície do HDL. Em um trabalho posterior foi reportado a primeira investigação da atividade catalítica de ferroporfirinas imobilizadas nos HDL, onde obteve-se catalisadores seletivos e eficientes, que possibilitaram a posterior reutilização, onde foi observado rendimentos superiores [49] aos obtidos no primeiro uso.

Outro trabalho desenvolvido em nosso grupo foi a funcionalização de um HDL Mg/Al [38] com o agente silano 3-aminopropiltrietoxisilano (3-APTS) com posterior imobilização de diferentes ferroporfirinas. Os sólidos obtidos apresentaram uma boa atividade catalítica com diferentes seletividades das observadas em catálise homogênea.

Por fim, recentemente foi reportada a primeira intercalação de ferroporfirinas em HDL [50]. Neste trabalho, diferentes ferroporfirinas foram intercaladas nos HDL, obtendo-se catalisadores seletivos na oxidação de substratos orgânicos.

Apesar do grande número de trabalhos já desenvolvidos pelo grupo, vários aspectos à respeito dos HDL não foram investigados, tais como intercalação/funcionalização de diferentes moléculas orgânicas, imobilização de diferentes ferroporfirinas e comparação da imobilização das mesmas ferroporfirinas em HDL contendo diferentes moléculas orgânicas, assim como o seu desempenho como catalisadores na oxidação de diferentes substratos orgânicos.

1.4 Aplicações catalíticas de sólidos obtidos pela imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos

A oxidação catalítica seletiva de moléculas orgânicas é um dos mais importantes processos tecnológicos da química industrial e na bioquímica.

O uso de oxidantes tradicionais tais como os íons permanganato e dicromato já é muito conhecido e difundido. Embora sejam oxidantes eficientes em reações de oxidação muitas vezes estes compostos apresentam baixa seletividade, inviabilizando o uso em reações catalíticas em química fina. Além disso, o grande problema enfrentado no uso de compostos como estes e em outros oxidantes tradicionais é a grande quantidade de resíduos tóxicos gerados nos processos catalíticos.

Processos industriais importantes tais como aqueles envolvendo a oxidação de moléculas inertes, como, por exemplo, a hidroxilação seletiva do cicloexano, utiliza como catalisador um sal de cobalto.

Outros exemplos de processos industriais que utilizam a oxidação catalítica de hidrocarbonetos em larga escala, incluem o processo Mid-Century/Amoco onde o *p*-xileno é oxidado ao ácido tereftálico, um importante precursor na produção de fibras de poliésteres, filmes e pesticidas. Outro exemplo é o processo Du Pont da síntese do ácido adípico no qual o cicloexano é inicialmente oxidado a cicloexanol e cicloexanona na presença de oxigênio. Esta mistura de álcool e cetona, (denominada mistura K+O) é então oxidada a ácido adípico, um importante precursor para a produção de nylon 6,6 e outros polímeros. O processo requer condições severas (pressão=15 bar e temperaturas ~150 °C). Essas condições levam à conversão de apenas 4 % de álcool e cetona com 80 % de seletividade (para álcool + cetona), sendo os outros 20 % referentes a subprodutos formados como, por exemplo, ácidos [4], que são provenientes da oxidação do álcool e da cetona formados no processo, o que dificulta o processo de separação do álcool e da cetona [71]. Tanto o processo Mid-Century/Amoco quanto o Du Pont utilizam catalisadores baseados em cobalto II e como já comentado, utilizam altas pressões e temperaturas. Durante o desenvolvimento das etapas catalíticas, espécies envolvendo Co III foram detectadas principalmente associadas a compostos intermediários envolvendo Co(III)-OOR (R=alquila).

Tendo em vista a grande importância industrial de produtos derivados da oxidação de hidrocarbonetos é grande interesse a atividade de pesquisa na investigação de catalisadores eficientes e seletivos para a ativação catalítica, principalmente de alcanos. A possibilidade de reutilização das espécies catalíticas, em

muitos ciclos de reação, também faz com que a pesquisa de catalisadores imobilizados seja intensa.

Com isso, o estudo e desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, através da imobilização de complexos, dentre eles as metaloporfirinas em suportes orgânicos e inorgânicos [13,29,30,37,38,47,49,51,72] tem sido intensamente explorado, visto que estes compostos (as metaloporfirinas) têm reconhecida atividade catalítica. Busca-se nestes estudos, obter catalisadores que sejam eficientes e seletivos e que possam ser facilmente recuperados no final de cada reação por simples filtração para ser utilizado em muitos ciclos catalíticos.

1.4.1. Oxidação de alcanos

Hidrocarbonetos saturados estão entre as mais abundantes moléculas orgânicas de ocorrência natural. Embora sejam rapidamente oxidados até total combustão a temperaturas elevadas, eles estão entre as mais difíceis moléculas de se oxidar a álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos, em temperaturas baixas [74,75]. Alcanos lineares (como o n-hexano) resistem ao ataque oxidativo do ácido nítrico à quente, do ácido sulfúrico concentrado, do ácido crômico e do permanganato de potássio, mostrando a grande resistência oxidativa deste tipo de composto. Apenas modestos resultados de oxidação foram observados em oxidações catalíticas com oxidantes ambientalmente pouco aceitos.

A oxofuncionalização de posições terminais de alcanos lineares é um grande desafio. Poucos relatos são encontrados na literatura onde alcanos lineares foram oxidados seletivamente na posição 1 [74,75] ou mesmo na posição 2. A energia de dissociação das ligações C-H de alcanos lineares diminui de 104; 95,3 e 91 Kcal mol⁻¹, para carbonos primário, secundário e terciário respectivamente, o que em parte justifica a maioria dos trabalhos catalíticos de oxidação de alcanos lineares apresentarem resultados de oxidação na posição 2 e 3 da cadeia carbônica.

Tem-se observado que o uso de metaloporfirinas como catalisadores na oxidação do cicloexano favorece a formação dos produtos álcool e cetona em condições brandas. Nesta reação não são formados os subprodutos observados na catálise com cobalto [76,77]. A partir do planejamento, síntese e caracterização de compostos metaloporfirínicos, nosso grupo de trabalho tem obtido diferentes compostos com atividade catalítica biomimética [39,49,50], visto serem estes compostos análogos a sistemas biológicos tais como o citocromo P-450 e outros sistemas heme dependentes. Algumas das atividades investigadas têm interesse imediato na síntese de novos produtos químicos como álcoois e epóxidos e seus

derivados a partir de hidrocarbonetos cíclicos ou lineares, bem como na produção de novos fármacos. Portanto, é de grande interesse a busca de novas rotas sintéticas e também de otimização das já existentes, visando obter compostos puros e bem caracterizados que apresentem potencial atividade catalítica [22,77,78].

1.4.2. Oxidação de alcenos

A oxidação de alcenos levando ao epóxido em uma reação seletiva (epoxidação) continua atraindo muita atenção porque este produto é amplamente usado na síntese de compostos orgânicos. Na oxidação destes compostos, em uma reação catalítica, duas ligações C-O podem ser obtidas, bem como 2 centros quirais no caso de reações de epoxidação assimétrica [79].

A epoxidação catalisada por metais de transição utilizando hidroperóxidos de alquila é muito utilizada em escala industrial como, por exemplo, no processo conhecido como Halcon, onde a epoxidação do propileno pelo terc-butil-hidroperóxido (t-BuOOH) é catalisada por um composto de molibdênio [80] ou ainda nos processos de química fina como é o caso da Reação de Sharpless [81].

Diferentes metaloporfirinas têm sido investigadas em escala laboratorial como catalisadores de reações de epoxidação por diversas razões: a) atuam como catalisadores, com uma grande variedade de oxidantes, como por exemplo, iodosilbenzeno, hipoclorito, peróxidos orgânicos e inorgânicos, oxigênio molecular e uma fonte de elétrons, etc.; b) podem atuar como catalisadores em diferentes condições de reações, o que facilita a exploração de diferentes sistemas que atuam em condições ótimas, tais como: sistemas bifásicos (explorando diferentes sistemas de solventes), catalisadores suportados ou não, temperaturas diferentes que podem levar a rendimentos e seletividades interessantes, condições de concentração diversas o que facilita e barateia muitos processos, etc. e c) diferentes estruturas do macrocíclico porfirínico permitem sofisticados resultados de seletividade e eficiência catalítica, bem como epoxidações assimétricas de alcenos simples.

Porfirinas de manganês e ferro são as mais importantes representantes da classe das metaloporfirinas com atividade catalítica na epoxidação de alcenos [82]. Para ambos os metais, uma espécie oxo-metal-porfirina é aceita como espécie intermediária ativa na reação de epoxidação frente a diferentes substratos e doadores de oxigênio [73]. Nestas reações catalíticas a espécie intermediária oxo-Mn(V) foi isolada e caracterizada por diferentes técnicas espectroscópicas [73].

Ferroporfirinas podem ser altamente ativas na epoxidação [83] de alcenos, no entanto a eficiência e seletividade para o produto epóxido frente a outros possíveis

produtos (como, por exemplo, os compostos alílicos) nem sempre são comparáveis aos resultados obtidos com manganês porfirinas, a menos que as reações ocorram em condições otimizadas para as diferentes estruturas de porfirinas.

Traylor [84] observou que porfirinas contendo no anel macrocíclico grupos retiradores eletrônicos, atribuindo ao centro metálico um caráter eletrodeficiente, favoreciam a eficiência das reações de epoxidação visto que a decomposição do catalisador, através de processos oxidativos destrutivos era minimizada frente à oxidação do substrato. Além disso, observou também que processos radicalares, que muitas vezes contribuem para a baixa eficiência e seletividade da reação, são minimizados quando ferroporfirinas são utilizadas em baixa concentração do oxidante bem como em solventes próticos [84].

Oxidante como o iodosilbenzeno (PhIO), que contém somente um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo de saída, tem sido frequentemente utilizado quando se deseja investigar a atividade catalítica de um novo composto baseado em metaloporfirinas, tanto para reações de oxidação de alcanos quanto de alcenos. Este composto pode transferir com facilidade e eficiência seu único átomo de oxigênio para as metaloporfirinas (produzindo assim a espécie catalítica ativa) se comparado a oxidantes contendo dois oxigênios em ligação peroxo (como por exemplo, o H_2O_2). Nesse caso, existe a possibilidade de dois tipos de clivagem da ligação O-O (homolítica ou heterolítica) que podem levar a mecanismos diferentes de reação catalítica e conseqüentemente a diferentes produtos de reação (alterando a seletividade). Com iodosilbenzeno muitos trabalhos têm reportado a caracterização espectroscópica da espécie catalítica intermediária ativa na reação de oxidação de substratos orgânicos, utilizando metaloporfirinas sintéticas [83,85].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos geral

O objetivo geral deste trabalho é planejar, sintetizar e caracterizar sólidos que possam ser utilizados como catalisadores heterogêneos em reações de oxidação de alcanos e alcenos, cujos produtos apresentem potencial interesse industrial na área de síntese em química fina. Para estes fins pretende-se trabalhar com diferentes ligantes macrocíclicos porfirínicos para a obtenção de ferroporfirinas, que serão posteriormente imobilizadas em diferentes sólidos suportes, visto serem os complexos metaloporfirínicos reconhecidos catalisadores de oxidação, quando utilizados em catálise homogênea. Uma parte importante deste trabalho é investigar sólidos inorgânicos resistentes e inertes às condições de reação, eficientes para a imobilização dos complexos, estáveis a processos de reciclagem dos sólidos catalíticos permitindo o seu re-uso.

2.2. Objetivos específicos

- 1) Síntese e caracterização de metaloporfirinas que possam interagir com os hidróxidos duplos lamelares modificados.
- 2) Obtenção de diferentes hidróxidos duplos lamelares com diferentes íons de metais (M) em estado de oxidação II e III e com diferentes relações de M(II)/M(III) visando variar a densidade de carga nas lamelas.
- 3) Esfoliação e funcionalização dos hidróxidos duplos lamelares com diferentes compostos orgânicos com o objetivo de obter sólidos adequados à imobilização de ferroporfirinas neutras e aniônicas.
- 4) Imobilização de diferentes ferroporfirinas nos hidróxidos duplos lamelares esfoliados e funcionalizados, previamente preparados.
- 5) Investigação da atividade catalítica dos sólidos obtidos frente a reações de oxidação de substratos orgânicos.
- 6) Investigação da capacidade de reciclabilidade dos sólidos catalíticos obtidos.

Para se atingir o objetivo 3, pretende-se desenvolver novos materiais híbridos a partir da interação de hidróxidos duplos lamelares e moléculas orgânicas (HDL/hib) de tal forma a se obter grupos orgânicos na superfície do suporte inorgânico, adequados à interação com metaloporfirinas neutras ou aniônicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES E SOLVENTES

Todos os solventes e reagentes utilizados foram de grau comercial ou analítico (a exceção dos citados abaixo). Todos os reagentes utilizados estão listados abaixo.

Acetona – Synth (99,5 %)

Acetonitrila – Merck (99,9 %). Foi armazenada em frasco escuro a 5 °C e desaerada antes do uso.

Ácido Clorídrico – Synth (36,5%)

Ácido Fosfonoacético ($\text{HO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{PO}_3\text{H}$) – Nuclear (98%)

Ácido Sulfúrico – FM (95,0%)

Ácido Tiosalicílico ($\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$) – Aldrich (99%)

Cicloexano, cicloexanol, cicloexanona, cicloocteno, ciclooctenóxido – Aldrich. Foram purificados em coluna de alumina neutra e armazenados em frasco escuro a 5° e desaerados antes do uso.

Cloreto ferroso tri-hidratado – Aldrich (99%).

Diclorometano – Merck (99 %).

Formamida – Merck (99,5%).

Heptano, 1- heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-heptanona, 3-heptanona, 4-heptanona, n-octanol – Aldrich. Foram utilizados sem tratamento prévio após terem suas purezas confirmadas por CG.

Hidróxido de Sódio - Vetec (98%)

Iodosilbenzeno (PhIO) – Sintetizado em nosso laboratório através da hidrólise alcalina do iodosilbenzeno diacetato a partir do método descrito por Sharefkin [86]. A determinação da sua pureza (~99 %) foi efetuada por titulação iodométrica [87] e o produto estocado a 5° C ao abrigo da luz.

Isopropanol – Synth (98 %)

Metanol – Nuclear (99,8%).

N,N' – Dimetilformamida – Nuclear (99,8%).

N-fosfonometil glicina ($\text{HO}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3\text{H}$) – solução aquosa 40% Aldrich (98%)

Nitrato de Alumínio nona-hidratado – Vetec (98%)

Nitrato de Magnésio hexa-hidratado – Vetec (98%)

Peneiras moleculares – Merck. Utilizada para a secagem de solventes. Foram previamente ativadas em mufla a 300°C por um período de 3h e mantidas em dessecador a vácuo até o uso.

Porfirinas base livre e ferroporfirinas – [Fe(TPFPP)] (cloreto de *meso* tetrakis-pentafluorfenilporfirina ferro (III)) foi adquirida comercialmente (Aldrich) e usada sem qualquer purificação. As porfirinas e metaloporfirinas a) [H₂(TDFPP)] (*meso* tetrakis-2,6-difluorfenilporfirina), b) [Fe(TDFPP)] [cloreto de *meso* tetrakis-2,6-difluorfenilporfirina ferro (III)], c) [H₂(TDFSPP)] (*meso* tetrakis-2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina) e d) [Fe(TDFSPP)] [cloreto de *meso* tetrakis-2,6-difluor-3-sulfonatofenilporfirina ferro(III)], foram sintetizadas e purificadas em nosso laboratório [31] (Figura 5).

Resina de troca iônica - (40-120 μ - Sephadex SPC-25) – Aldrich.

Trietanolamina – Anidrol (99 %)

Tolueno – Gold (99,5 %)

Em todos os procedimentos experimentais utilizou-se somente água desionizada.

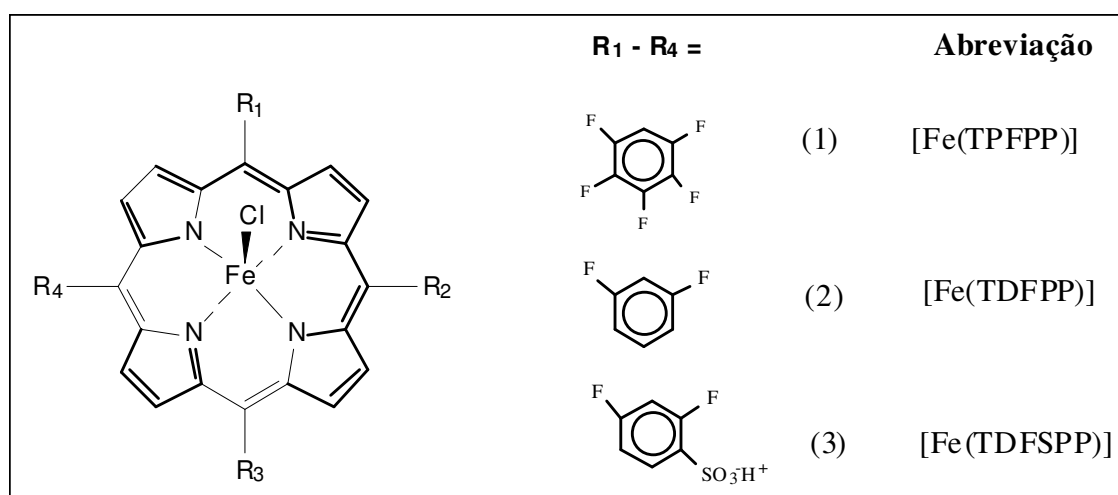


Figura 5: Estrutura representativa das ferroporfirinas utilizadas neste trabalho. Para fins de simplificação são omitidos os contra-íons e as cargas na abreviação. O cloreto mostrado na representação é apenas um contra-íon proveniente do sal utilizado no processo de metalação.

Na Tabela 1 são listadas as porfirinas base-livre e ferroporfirinas utilizadas neste trabalho.

Tabela 1: Nomenclatura das porfirinas e ferroporfirinas utilizadas neste trabalho.

Abreviatura	Nomenclatura
[H ₂ (TDFPP)]	[5,10,15,20- Tetrakis (2,6-difluor – fenilporfirina)]
[Fe(TDFPP)]	cloreto de [5,10,15,20- Tetrakis (2,6-difluor – fenilporfirina ferro (III))]
[H ₂ (TDFSPP)]	Íon [5,10,15,20- Tetrakis (2,6-difluor – 3-sulfonato fenilporfirina)]
[Fe(TDFSPP)]	Cloreto de [5,10,15,20- Tetrakis (2,6-difluor – 3-sulfonato fenilporfirina ferro (III))]
[Fe(TPFPP)]	cloreto de [5,10,15,20- Tetrakis (pentafluor – fenilporfirina)]

3.2. APARELHOS E DISPOSITIVOS DE PEQUENO PORTE UTILIZADOS

Na Tabela 2 são listados os equipamentos utilizados neste trabalho.

Tabela 2: Equipamentos utilizados.

EQUIPAMENTO	DESCRIÇÃO
Banho de ultrassom	Ultrasonic Cleaner – 1450 USC – UNIQUE.
Balança analítica digital	Ohaus, carga máxima 160 g, d = 0,0001 mg
Célula espectrofotométrica	quartzo com caminho óptico de 1,0 e 0,50 cm
Centrífuga 4000 rpm	Centribio
Estufas 50 e 80 °C	Neuoni
Evaporador rotatório	Quimis
Manta de aquecimento e agitação	Quimis
pHmetro	Digimed

3.3. CARACTERIZAÇÕES INSTRUMENTAIS

Os sólidos foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir:

Espectroscopia eletrônica na região do ultra violeta e visível (UV-Vis) - Os espectros eletrônicos foram obtidos em soluções com água desionizada, DMF, MeOH ou a partir de emulsões dos sólidos em Nujol (espectrofotômetro Hewlett Packard-8452A Diode Array).

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) - Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro BIO-RAD, 3500 GX na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} usando pastilhas de KBr. O espectro foi coletado com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras (DQUI-UFPR).

Difratometria de raios X de pó (XRD) - As análises por difratometria de raios X foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na geometria Bragg-Bretano de θ - 2θ (DQUI-UFPR). As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do sólido em pequena quantidade de água desionizada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino, secas e analisadas.

Microscopia eletrônica de varredura (SEM) – Análises de SEM foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100KV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostras, sendo então metalizada (depositada uma pequena quantidade de ouro) e analisada no modo varredura.

Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) – Medidas de EPR foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas, o sólido foi acondicionado em tubo de quartzo e levado para análise no aparelho. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, em espectrômetro Bruker ESP 300E na banda-X (aproximadamente 9,5GHz).

Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) – Os sólidos foram suspensos em etanol e colocados sobre um porta-amostras apropriado para a análise. As amostras foram mantidas sob vácuo por 24 horas para secagem. Os espectros foram registrados num equipamento VG Microtech ESCA 3000 sob 3×10^{-10} mbar de pressão de vácuo usando uma radiação de AlK α com resolução de 0,8 eV.

Análise cromatográfica - A quantificação dos produtos de reação catalítica foi realizada por cromatografia gasosa no equipamento Shimadzu modelo GC – 14B com um computador acoplado onde os cromatogramas foram registrados. Utilizando-se de uma curva de calibração, com a utilização de um padrão interno para determinar os produtos.

A padronização interna nos processos cromatográficos é o método utilizado para quantificar os produtos. Foi feito um gráfico relacionando a razão da quantidade de matéria do produto possível esperado na reação de oxidação pela de n-octanol (padrão interno) versus a razão da área de produto pela área de n-octanol

3.4. METODOLOGIA

3.4.1 Preparação das porfirinas base livre

3.4.1.1. Sulfonação das porfirinas [H₂(TDFPP)] para obtenção da [H₂(TDFSPP)]

A obtenção da porfirina base livre [H₂(TDFPP)] foi feita segundo metodologia descrita por Lindsey e Gonsalves [88,89] e já implantada em nosso grupo de pesquisa através da reação de tetra-condensação de pirrol na presença de aldeído apropriado [30,31,37].

A sulfonação da porfirina base livre foi efetuada a partir de adaptações a metodologia descrita por Turk [90]. A porfirina [H₂(TDFPP)] (0,227 mmol) foi transferida para um balão de haste alta (100 mL). Adicionou-se lentamente, sob agitação magnética constante, cerca de 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução (cor verde) foi mantida sob refluxo (190 °C) e agitação por 7 horas. Após esse período, o aquecimento foi interrompido para que o sistema atingisse a temperatura ambiente. A agitação foi mantida por mais 38 horas ininterruptas. Adicionou-se lentamente 45 mL

de água desionizada a solução já. Após adição de 15 mL de H₂O, observou-se formação de grande quantidade de precipitado verde escuro bastante fino. Para evitar a solubilização do sólido formado com adição de maior quantidade de H₂O, efetuou-se a centrifugação, separando-o. O sobrenadante foi submetido novamente à agitação, ao qual adicionou-se mais água e o sólido foi separado por centrifugação. O processo foi repetido até que não se observasse mais a formação do sólido. O sólido foi dissolvido em MeOH e seco por roto-evaporação. A secagem completa não foi possível, devido à presença de H₂SO₄ e H₂O no meio. O sólido foi então lavado com acetona (na qual a porfirina é insolúvel) várias vezes e separado por centrifugação. Obteve-se 0,300 g do sólido seco.

3.4.2. Metalação da porfirina base livre [H₂(TDFSPP)] com ferro (III)

A metalação da porfirina base livre [H₂(TDFSPP)] ($8,2 \times 10^{-5}$ mol) foi feita utilizando-se DMF como solvente e FeCl₂.3H₂O ($4,2 \times 10^{-4}$ mol) com o sal fornecedor do metal. A [H₂(TDFSPP)] foi dissolvida em aproximadamente 15 mL de DMF e transferida para um balão de 3 bocas, este foi acoplado a um sistema de refluxo. Esta solução foi desaerada e mantida sob atmosfera de argônio, agitação e aquecimento. Quando se encontrava a aproximadamente 100 °C, o sal de ferro (II) foi adicionado. O refluxo foi mantido por aproximadamente 12 h sob aquecimento a 100–120 °C, agitação e atmosfera de argônio. Todo o processo de metalação foi periodicamente acompanhado por espectroscopia no UV-Vis e por cromatografia em camada delgada.

Quando se observou a presença de ferroporfirina, o fluxo de argônio foi retirado, e a ferroporfirina foi mantida sob agitação magnética e sistema de refluxo para garantir a oxidação do Fe(II) para Fe(III).

O tempo total de refluxo para a metalação foi de 6 horas. Após o processo de metalação, o solvente (DMF) foi evaporado (roto-evaporador), utilizando-se diclorometano como solvente de arraste. O sólido bruto obtido foi então purificado.

3.4.3. Purificação da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)]

O processo de purificação da porfirina metalada foi efetuado por cromatografia em coluna utilizando resina Sephadex (aproximadamente 2 g). A ferroporfirina foi dissolvida em uma pequena quantidade de água desionizada e para garantir a completa solubilização utilizou-se um banho de ultrassom por 20 minutos. Após aplicação da solução de ferroporfirina na coluna preparada com a resina, eluiu-se com

água desionizada até completa separação da ferroporfirina e dos resíduos de sais de metais resultantes do processo de metalação. O processo de separação foi acompanhado por espectroscopia na região do UV-Vis. A solução contendo o produto foi seca com auxílio de um roto-evaporador (0,102 g). O sólido obtido foi caracterizado por UV-Vis, FTIR e EPR. Os valores das absorvidades molares (ϵ) das bandas da ferroporfirina foram determinados em solução aquosa da [Fe(TDFSPP)] (previamente purificada).

3.4.4. Preparação do Hidróxido duplo lamelar - HDL

A síntese do HDL-NO₃ (Mg₃Al-NO₃) foi realizada utilizando-se o método da co-precipitação. A proporção de metais utilizada foi de 3:1 (M^{II}/M^{III}) em concentrações de soluções de sais dos metais de 1,0 mol L⁻¹. Primeiramente preparou-se a solução dos sais (Al(NO₃)₃ e Mg(NO₃)₂) em água desionizada (previamente fervida e mantida sob fluxo de argônio para evitar a presença de CO₂). Em seguida a solução de NaOH foi preparada sendo as pastilhas de NaOH superficialmente lavadas com água para eliminação do Na₂CO₃.

Em um balão de 3 bocas de 250 mL e fundo redondo foram adicionadas 10 mL da solução de Al(NO₃)₃ e 30 mL da solução de Mg(NO₃)₂, sendo a mistura mantida sob agitação e fluxo de argônio, por aproximadamente 30 minutos. Após esse tempo a solução de NaOH (mantida sob fluxo de argônio) foi adicionada lentamente com o auxílio de um funil de adição. O tempo de adição foi de 2 horas e 30 minutos, tempo no qual se observou a formação de um sólido branco. A solução de NaOH foi adicionada até que não se observasse mais mudança no pH da solução que variou de 2,70 (inicial) até 9,96 (constante e final).

A suspensão formada foi mantida sob agitação e atmosfera de argônio por 60 horas. Após este tempo, o sólido formado foi separado por centrifugação e lavado várias vezes com água desionizada até que o pH da solução de lavagem fosse neutro. O sólido branco obtido foi seco em estufa a 50°C e caracterizado pelas técnicas de FTIR e XRD. (código da amostra: **HDL1**)

Uma 2ª síntese na proporção 3:1 (M^{II}/M^{III}) foi realizada, desta vez utilizando uma quantidade maior de reagentes e o pH final foi 10,07, obteve-se 5,7640 g do sólido. (código da amostra: **HDL2**)

Efetuuou-se também a síntese na proporção 2:1 (M^{II}/M^{III}), a metodologia foi similar a utilizada para a obtenção dos compostos HDL1 e HDL2. O pH final da reação foi de 9,01 e obteve-se 2,7052 g de sólido. (código da amostra: **HDL3**)

3.4.5. Esfoliação do HDL1 ou HDL2

O HDL sintetizado (HDL1 ou HDL2) contendo nitrato como íon intercalante foi submetido ao processo de esfoliação.

Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionou-se 250 mL de tolueno e 0,502 g de HDL em pequenas porções. O erlenmeyer foi mantido em um banho de ultrassom (150 W de potência) por 24 horas. Não foi observada a formação de uma suspensão coloidal típica de material esfoliado [49].

Uma nova tentativa de esfoliação do HDL foi efetuada utilizando como solvente a formamida. Em um erlenmeyer de 500 mL adicionou-se 125 mL do solvente e 0,510 g de HDL. Após 30 minutos já se observou a formação de suspensão coloidal esbranquiçada típica de composto esfoliado. O tempo de esfoliação foi de 6 horas.

O processo foi repetido utilizando 50 mL de formamida e 0,501 g de HDL, o tempo também foi de 6 horas. Obteve-se a formação de um gel. Este gel foi então caracterizado úmido e após secagem em estufa a 70°C por XRD. (código da amostra: **HDLE**).

3.4.6. Intercalação de moléculas orgânicas no HDL1 ou HDL2 esfoliado

Foi feita uma tentativa de intercalação de ácido tiosalicílico no HDL1 esfoliado. Em um erlenmeyer contendo uma suspensão de HDL esfoliado com 125 mL ou 50 mL de formamida adicionou-se 1,0702 g e 1,0203 g do ácido respectivamente. O sistema foi então mantido sob agitação magnética por 2 horas. Observou-se a formação de uma suspensão levemente esverdeada, que permaneceu em repouso por 1 dia. O sólido formado foi separado por centrifugação e lavado com formamida (até não apresentar cor), H₂O para retirar o excesso de formamida e acetona (para garantir a ausência de ácido). A quantidade do material intercalado foi indiretamente determinada pela análise de UV-Vis no extrato de lavagem. Para isso determinou-se a absorvidade molar do ácido tiosalicílico em formamida. O sólido foi seco a 100°C por 2 horas e caracterizado. (código da amostra: **HDLA**).

A intercalação do ácido tiosalicílico também foi feita com o HDL puro sintetizado na presença do ácido, utilizando 0,5120 g do HDL e 0,6073 g do ácido tiosalicílico, em sistema de refluxo, utilizando formamida como solvente. O processo foi mantido por 6 horas e o sólido formado foi separado por centrifugação, lavado com formamida e caracterizado. (código da amostra: **HDLA2**).

Outras tentativas de intercalação de outros compostos foram efetuadas. Para estes procedimentos, o processo de esfoliação foi repetido com o HDL2 utilizando 50 mL de formamida.

Na tentativa de intercalação do composto N-fosfonometil glicina (solução 40% em H₂O) no HDL2 esfoliado, adicionou-se 1,4 mL da solução aquosa do composto ao HDL esfoliado, e seguiu-se a metodologia já descrita. O sólido branco formado foi lavado com H₂O e seco a 60 °C (código da amostra: **HDLF**).

Um outro ácido também foi utilizado (ácido fosfonoacético) na tentativa de intercalação no HDL2. Utilizando-se 0,621 g do ácido e 0,502 g do HDL2. O processo de intercalação foi mantido sob agitação por 2 horas e após isso o sólido branco resultante foi seco a 60 °C. (código da amostra: **HDLAF**).

3.4.7. Intercalação da trietanolamina no HDL2

Em um balão de 1 boca de 125 mL adicionou-se 0,5217 g do HDL2 e 15 mL de trietanolamina. O sistema foi mantido sob refluxo e agitação por 3 horas. A suspensão marrom viscosa obtida foi centrifugada, e um sólido marrom claro foi separado e lavado várias vezes com isopropanol [91]. O sólido foi seco a 60 °C e caracterizado. (código da amostra: **HDLTRI**).

3.4.8. Imobilização das ferroporfirinas nos sólidos de HDL modificados

Para a imobilização das ferroporfirinas [Fe(TDFPP)] e [Fe(TPFPP)], nos diferentes sólidos obtidos pela modificação dos HDL, utilizou-se tolueno como solvente. Em uma balão de fundo redondo adicionou 0,150 g de um dos suportes baseados em HDL preparados previamente, que foi suspenso em 10 mL de tolueno. Em seguida adicionou-se uma solução da ferroporfirina em tolueno (5,0 mg da ferroporfirina em 5,0 mL de tolueno).

Após término da adição da FePor, adaptou-se um sistema de refluxo o qual foi mantido por 2 horas a uma temperatura em torno de 100 °C. A suspensão foi então centrifugada, obtendo-se um sólido. O sólido foi lavado por centrifugação, até que não fosse observada cor na solução de lavagem. Os sobrenadantes resultantes das lavagens foram coletados de forma quantitativa e analisados por UV-Vis para determinar a concentração de ferroporfirina no suporte.

Para a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] utilizou-se H₂O como solvente. Em um erlenmeyer adicionou 0,150 g do suporte, que foi suspenso em 10 mL de H₂O. Em seguida adicionou-se uma solução da ferroporfirina em H₂O (5,0 mg da ferroporfirina

em 5,0 mL de H₂O), mantido sob agitação a temperatura ambiente por 2 horas. Em seguida o sólido foi lavado conforme descrito anteriormente.

3.4.9. Reações de Catálise de oxidação

Para a reação de catálise de oxidação utilizando catalisadores resultantes da imobilização de metaloporfirinas (catálise heterogênea), foi adotado o seguinte procedimento: em um tubo de 1,5 mL pesou-se cerca de 5 mg do sólido (ferroporfirina imobilizada no suporte) e a massa correspondente de iodosilbenzeno de tal forma a manter uma relação de quantidade de matéria de 1:50 catalisador/oxidante. Os sólidos foram desaerados com argônio e adicionou-se 420 µL de solvente (mistura acetonitrila-diclorometano, na proporção 1:1 v/v) previamente desaerado e 80 µL de substrato (cicloocteno, cicloexano ou heptano) previamente desaerado. A reação foi conduzida sob atmosfera inerte, agitação magnética, temperatura ambiente e ao abrigo da luz. O tempo de reação foi de 1h, 3h, 6h ou 24 horas. Transcorrido o tempo de reação, adicionou-se 50 µL de solução saturada de sulfito de sódio (preparada em acetonitrila) como inibidor da reação. O sobrenadante da reação foi extraído para um frasco volumétrico de 2,0 mL e o sólido de reação foi lavado sucessivas vezes com a mistura de solventes. Os extratos de lavagem foram também avolumados para o frasco de 2 mL. Retirou-se uma alíquota (500 µL) do volume de 2,0 mL e adicionou-se a 20 µL de uma solução de padrão interno (n-octanol). A solução foi analisada por cromatografia a gás.

Processo semelhante foi adotado para as reações em meio homogêneo. Neste caso os processos de extração não foram necessários, e utilizou-se metanol para a solubilização do iodosilbenzeno restante na reação, e o extrato foi avolumado também a 2,0 mL. Separou-se 500µL da reação para a realização das análises de cromatografia a gás como já descrito. Quando cicloocteno foi utilizado como substrato, por se tratar de substrato mais passível a oxidação, ele foi previamente purificado pela passagem em coluna de alumina neutra. Reações controle também foram efetuadas, com o suporte na ausência da ferroporfirina, utilizando a mesma metodologia já descrita.

As reações de oxidação foram realizadas na proporção de quantidade de matéria de 1:50:5000 (catalisador/oxidante/substrato), condição determinada para a catálise heterogênea, sendo realizada também em meio homogêneo para fins de comparação.

Para o acompanhamento cinético foi adotado o seguinte procedimento: em um tubo de 5,0 mL pesou-se cerca de 15 mg do sólido (ferroporfirina imobilizada no

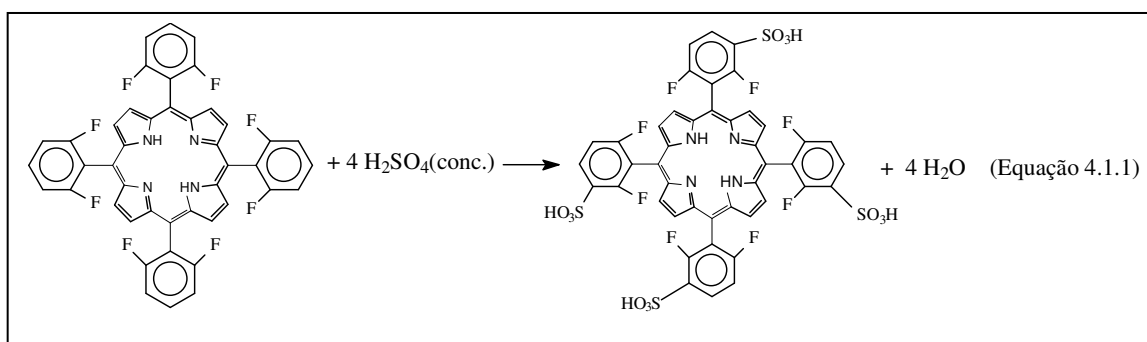
suporte) e a massa correspondente de iodosilbenzeno de tal forma a manter uma relação de quantidade de matéria de 1:50 catalisador/oxidante. Os sólidos foram desaerados com argônio para a eliminação do O₂ e adicionou-se 1,76 mL de solvente (acetonitrila:diclorometano, na proporção 1:1) e 240 µL de substrato (cicloexano). A reação foi conduzida sob atmosfera inerte, agitação magnética, temperatura ambiente e ao abrigo da luz. O tempo de reação foi de 15 minutos, 30 minutos, 45 minutos, 1h, 3h, 6h, 12 h, 24h, 48h e 96 horas. Ao final do tempo de reação, uma alíquota de 20 µL foi retirada, adicionou-se 5 µL do inibidor, 60 µL de solvente (ACN:DCM) e 10 µL da solução do padrão interno. A solução foi analisada por cromatografia a gás.

Para os sólidos que apresentaram melhor atividade catalítica foi efetuada a reação de reutilização do catalisador, utilizando cicloexano ou heptano como substrato. O catalisador, após cada reação, foi separado e lavado primeiramente com água, depois em extrator Soxhlet com metanol, acetonitrila, diclorometano respectivamente, por 8 horas. A solução de lavagem resultante de todos os processos de lavagem foram analisadas por espectroscopia UV-Vis para observar se ocorreu lixiviação do catalisador do suporte durante o processo de lavagem. Após secos, os catalisadores foram utilizados nas mesmas condições da primeira utilização.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sulfonação de porfirinas base livre

Porfirinas em geral podem ser submetidas ao processo de sulfonação, onde ocorre a substituição de um átomo de hidrogênio por um grupamento HSO_3^- nos anéis fenila ligados à posição *meso* do anel porfirínico, através de uma reação de substituição eletrofílica aromática (equação 4.1.1).



A presença de grupos eletronegativos (como os halogênios) em posição *orto* dos substituintes *meso*-fenila do anel porfirínico, torna os hidrogênios do anel fenila nas posições *meta* mais ácidos, portanto, mais reativos e susceptíveis à sulfonação nesta posição.

Após reação de sulfonação, a porfirina foi caracterizada por UV-Vis. A Figura 6 mostra os espectros da porfirina antes e depois do processo de sulfonação.

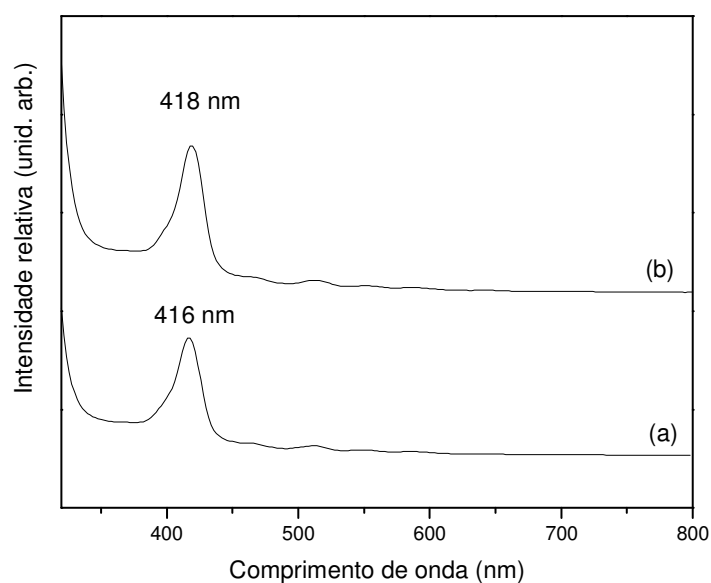


Figura 6: Espectros UV-Vis das porfirinas (a) $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$ e (b) $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]^{4-}$ em solução de DCM:MeOH (1:1 v/v).

Os espectros de UV-Vis das porfirinas não apresentam diferenças significativas antes e após o processo de sulfonação. O indício mais forte de que o processo de sulfonação total ou parcial ocorreu é dado pela diferença de solubilidade observada nos compostos. Observa-se que o produto não sulfonado é solúvel em solventes apolares (CHCl_3 , DCM) enquanto que o produto sulfonado dissolve-se facilmente em solventes polares como, por exemplo, água, etanol e MeOH.

A análise de FTIR do produto da reação de sulfonação apresentou a banda em 1100 cm^{-1} [92] referente às vibrações dos substituintes HSO_3^- (banda indicada no espectro) confirmando a total ou parcial sulfonação dos anéis *meso* substituídos

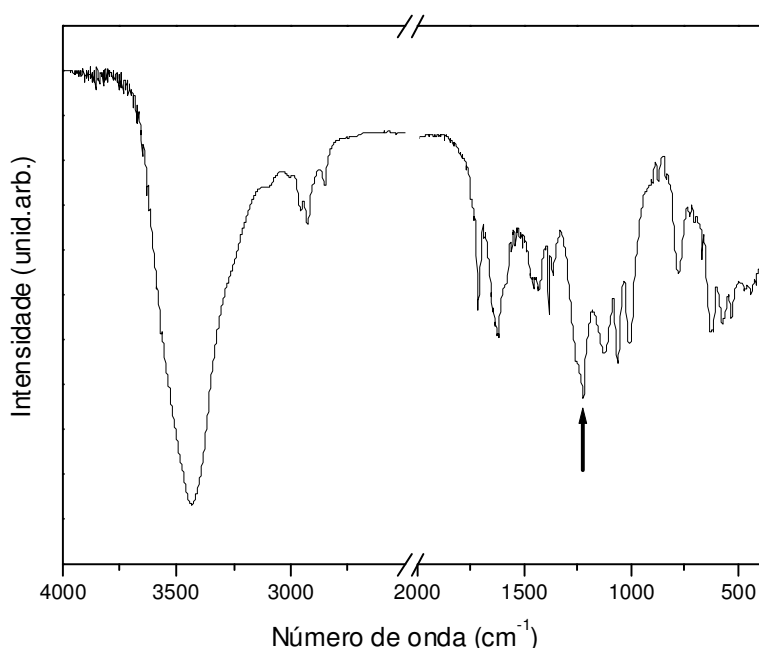


Figura 7: FTIR da porfirina $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$.

A partir da técnica de NMR é possível saber se o processo de sulfonação foi eficiente e quantos grupamentos HSO_3^- foram inseridos em cada molécula de porfirina.

Na análise de NMR ^1H , de uma porfirina base livre contendo dois átomos de cloro no anel nas posições *meso* do anel fenila $[\text{H}_2(\text{TDCPP})]$ submetida a processo de sulfonação (semelhante ao utilizado neste trabalho) para obter a $[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$, Turk e colaboradores, observaram os sinais de NMR que indicaram evidências da reação de sulfonação [90]. As evidências levaram a concluir que dos quatro anéis fenila da porfirina somente a substituição de 75% dos átomos de *p*-hidrogênio foram substituídos pelos grupos sulfonato correspondendo a 75% na posição 3 e 25% na posição 5.

O espectro de NMR ^1H da porfirina $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ (Figura 8) apresentou diferenças significativas da porfirina de partida $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$. Para a porfirina $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$ foi observado um singlete em $\delta = 8,93$ ppm de intensidade relativa a 8 prótons [93] que pode ser atribuído aos prótons H β -pirrólicos todos equivalentes entre si. Já para a porfirina $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ ocorre um deslocamento dos sinais para um maior valor de deslocamento químico $\delta = 9,19$ ppm, além de também ter sido observado um desdobramento em um multipeto [90] que pode ser atribuído a presença do grupamento sulfonato, o que faz com que os 8 prótons β -pirrólicos não sejam todos equivalentes entre si.

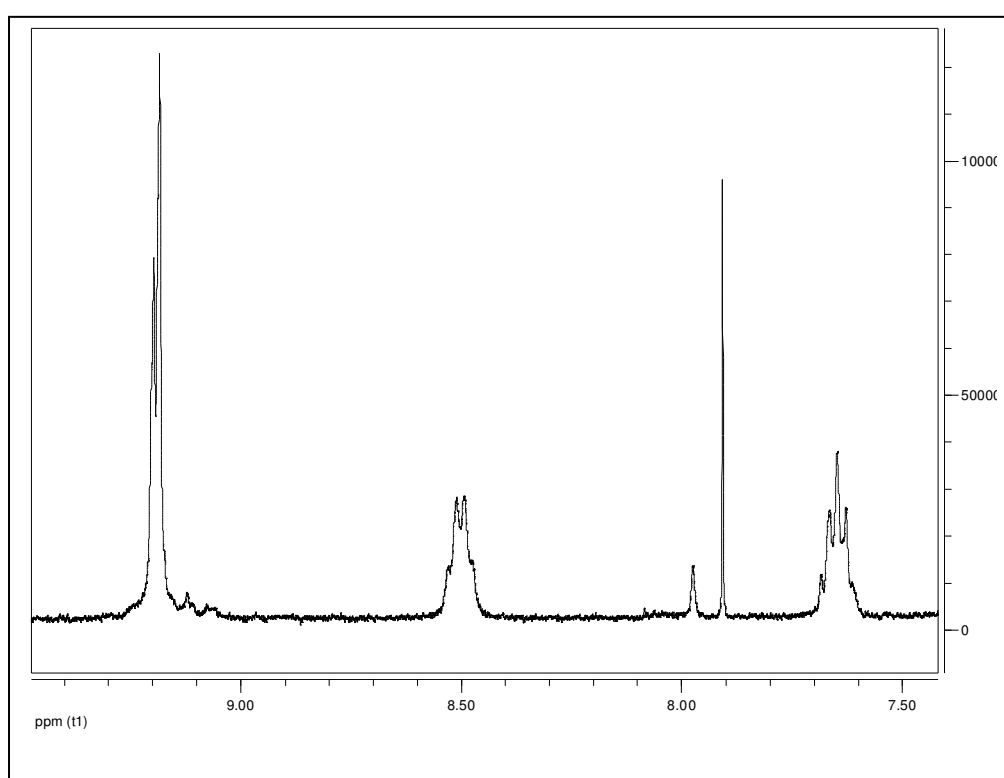


Figura 8: NMR da porfirina $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$.

Além disso, na porfirina $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ é observada uma mudança nos sinais do espectro referentes aos prótons nas posições 4 e 5. Para os prótons na posição 4 observa-se um multipeto em $\delta = 8,50$ ppm de intensidade relativa a 4 prótons e para os prótons na posição 5 observa-se um multipeto em $\delta = 7,65$ ppm de intensidade relativa a 4,5-5 prótons. Os sinais observados no espectro de NMR da $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ comparativamente aos resultados obtidos para a $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$ e os resultados apresentados por Turk [77] sugerem que a porfirina tem semelhante grau de sulfonação que o observado para a porfirina $[\text{H}_2(\text{TDCSPP})]$ obtida por Turk.

4.2. Metalação e purificação de porfirinas com Fe(III)

Em geral o solvente mais recomendado para os processos de metalação de porfirinas base livre é a dimetilformamida (DMF). A utilização do DMF como solvente de metalação deve-se principalmente ao fato de ser um solvente pouco coordenante e também ao seu alto ponto de ebulição, que pode facilitar a reação de desprotonação do anel porfirina base livre e inserção do íon metálico [94].

O processo de metalação foi acompanhado por UV-Vis e cromatografia em camada delgada. As porfirinas base livre apresentam grande fluorescência vermelho-alaranjada e ao serem metaladas com íons de ferro III perdem esta fluorescência. Por este motivo o processo de metalação pode ser acompanhado por cromatografia em camada delgada (placas de sílica) e analisada em lâmpada de ultra-violeta de comprimento de onda de 300 nm.

Durante o processo de metalação, foram feitas aplicações de amostras da solução recolhidas e aplicadas em cromatoplasas de sílica, e submetidas à luz UV. Com a evolução da reação observa-se o desaparecimento da fluorescência em comparação com a base livre feitas sob as mesmas condições que possui fluorescência alaranjada.

Também foram registrados sucessivos espectros eletrônicos em comprimento de onda de 190 a 820 nm para acompanhar o processo de metalação. O espectro de UV-Vis da base livre e da solução resultante da metalação apresentou diferenças características, indicando que a metalação ocorreu.

Após a inserção do ferro na porfirina, a interação entre os orbitais do metal e o estado excitado de menor energia da porfirina (singleto π^*) leva ao decaimento não radiativo, suprimindo a fluorescência característica da porfirina base livre [95].

Além disso, quando porfirinas são metaladas, espera-se a diminuição do número de bandas na região do visível nos espectros eletrônicos. Porfirinas base livre (di-protonadas), em geral, possuem quatro bandas características na região de 450 a 700 nm denominadas bandas Q e uma banda de grande intensidade na região dos 400 nm denominada banda Soret. Após a metalação, espera-se uma diminuição para apenas 2 bandas na região do visível, e pode haver também um deslocamento da banda Soret para maior ou menor comprimento de onda dependendo do anel porfirínico e do metal inserido [95].

As bandas de absorção observadas no espectro de porfirinas são atribuídas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, sendo que a banda Soret envolve uma transição do orbital $a_{1u} \rightarrow e_g$, e as bandas Q [96,97] uma transição do orbital $a_{2u} \rightarrow e_g$, por exemplo, (caso observado para $[H_2(PPP)]$). Esta redução no número de bandas Q é consequência da

mudança de simetria quando se passa da porfirina base-livre (D_{2h}) para a metaloporfirina (D_{4h}). Esta mudança é ocasionada pela interação do orbital do metal (p_x) com os elétrons π do anel. Devido às propriedades nodais de ambos os orbitais [96], a interação do orbital p_x ocorre somente com o orbital a_{2u} da porfirina, fazendo com que o metal se torne mais eletropositivo, o que aumenta a energia do orbital do metal. Este aumento de energia torna a diferença de energias entre os orbitais maior, assim transições antes observadas não são mais permitidas.

Quando a porfirina é metalada, a banda Soret é geralmente deslocada para a região de maior energia e as bandas Q são reduzidas a duas [96]. Na porfirina base livre, todas as bandas são permitidas por simetria. A mudança de simetria após a metalação torna 2 das transições das bandas proibidas [95].

A Figura 9 mostra o espectro de uma porfirina base livre e a resultante após o processo de metalação. Pode-se observar que após o processo de metalação a banda Soret característica da porfirina sofre um deslocamento hipsocrômico (de 410 para 390 nm). Também é observada a diminuição no número de bandas na região do visível de 4 para 2, o que indica que a metalação ocorreu.

Os espectros eletrônicos obtidos após a reação sugerem que pouca ou nenhuma porfirina base livre restou após o processo de metalação. O processo de purificação foi realizado com o objetivo de separar os compostos de ferro remanescentes visto que foi usado em excesso (5 vezes). Para isso, efetuou-se cromatografia em coluna de resina trocadora de íons do tipo Sephadex. O rendimento da metalação foi de 95,0%.

O sólido foi também caracterizado pelas técnicas de FTIR apresentando as bandas características da porfirina, e o desaparecimento das bandas na região de 3000 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico e assimétrico de N-H e a banda na região de 1600 cm^{-1} referente ao outro modo vibracional $\delta\text{N-H}$ (Figura não mostrada).

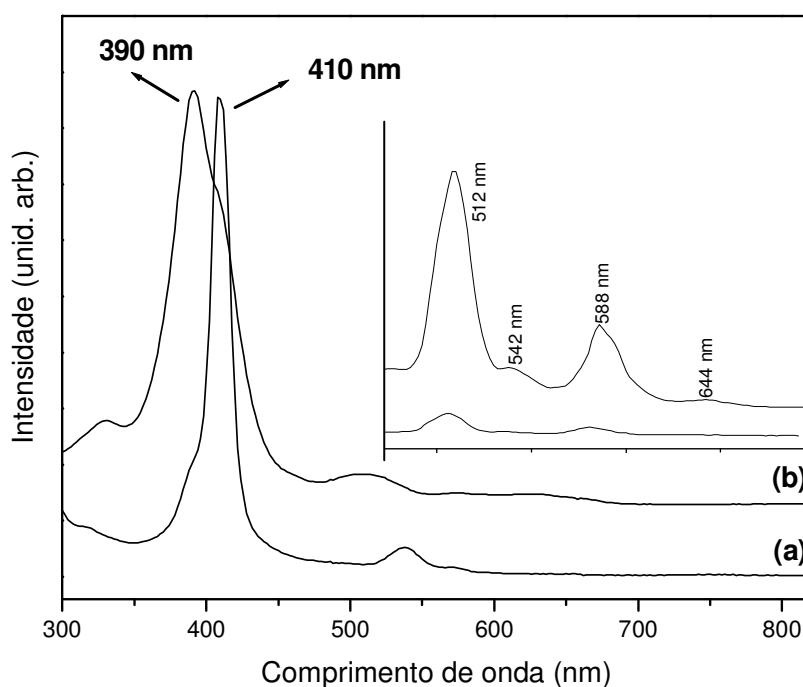


Figura 9: Espectros de absorção no UV-Vis (a) $[H_2(TDFSPP)]$ em H_2O (b) $[Fe(TDFSPP)]$ em H_2O .

4.3. Síntese do Hidróxido duplo lamelar

Neste trabalho, os hidróxidos duplos lamelares de Mg/Al foram preparados com sucesso pelo método de co-precipitação com pH variável [39,56], sem o uso de equipamentos sofisticados [50]. Os sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X de (pó), FTIR, XPS, EDX e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A Figura 10 mostra os difratogramas para os sólidos preparados. Neste trabalho foram preparados os sólidos HDL1, HDL2 e HDL 3, que são referentes aos HDL Mg/Al intercalados com ânions nitrato na proporção Mg/Al 3:1 (HDL1 e HDL2) e Mg/Al 2:1 (HDL3).

Os picos de difração referem-se à estrutura do tipo da hidrotalcita, são apresentados com parâmetros do sistema hexagonal [98]. O parâmetro “c” pode ser calculado pelo pico de maior ordem possível, para minimizar erros decorrentes de picos em baixo ângulo e o parâmetro “a”, através da posição do primeiro pico duplo (110) na região de $2\theta = 60^\circ$. Os valores encontrados para os parâmetros “a” e “c” estão de acordo com dados da literatura, sendo 24,13 Å e 3,05 Å [98], respectivamente.

O espaçamento d_{003} corresponde à distância ao longo do eixo basal, entre os centros das lamelas do HDL. O tamanho do ânion intercalado pode ser calculado pela

subtração da lamela da brucita (aproximadamente 4,8 Å). O espaço basal obtido (d_{003}) foi de 8,26 Å e 8,25 Å para o HDL1 e HDL2 respectivamente, este valor está de acordo com dados relatados na literatura [100].

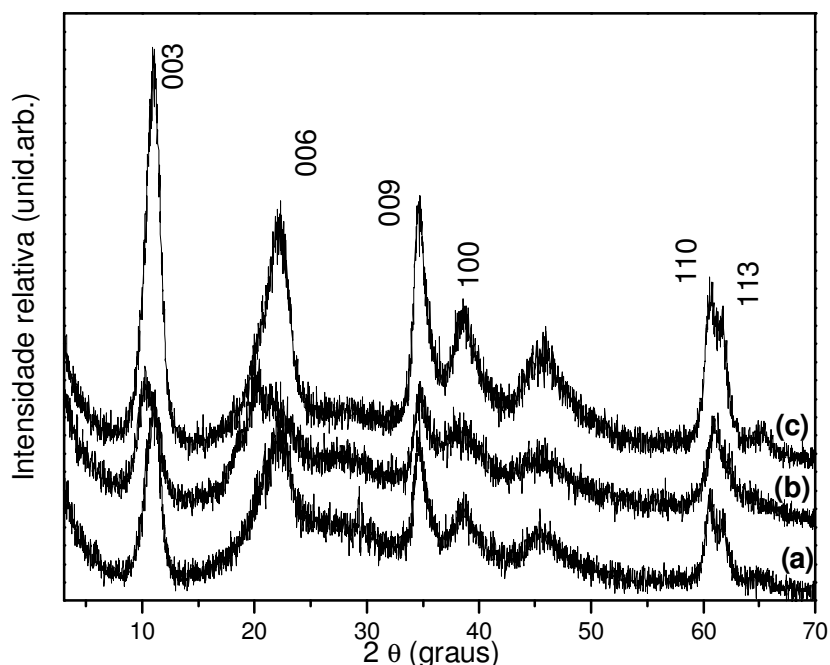


Figura 10: XRD dos hidróxidos duplos lamelares preparados (a) HDL1 (b) HDL2 e (c) HDL3.

Com o objetivo de investigar a proporção dos diferentes metais que originam o hidróxido duplo lamelar, visando obter diferentes densidades de carga positiva sobre a lamela, o sólido HDL3 foi sintetizado. Para o composto HDL3 o difratograma obtido apresentou os picos de difração a 10,86; 22,11; 34,78 de 2θ (picos de difração 00l) correspondente ao composto lamelar com um espaço basal de 8,16 Å, que está próximo ao encontrado na literatura [98]. Além disso, para o sólido HDL3 é observado um pequeno deslocamento do pico de difração (110) quando comparado ao sólido HDL1 ou HDL2, sugerindo um decréscimo no valor do parâmetro a . Este fenômeno está relacionado a modificação na razão Mg/Al quando se preparou o composto HDL1 se comparado ao HDL3, sendo que o valor do parâmetro a é função do valor de x na fórmula do HDL [61], o que caracteriza a proporção 2:1 entre os cátions di e tri-valentes.

Quando a razão entre Mg/Al diminui, como por exemplo, quando se compara o composto HDL1 e HDL3 (HDL3 apresenta uma razão entre Mg/Al menor), a quantidade de cargas positivas aumenta nas lamelas e uma maior concentração de ânions é necessária para neutralizar as cargas positivas. Sendo assim, é esperado que os ânions nitrato se acomodem de maneira inclinada no sólido HDL3 se

comparado ao sólido HDL1 onde possivelmente este ânion esteja localizado de forma paralela às lamelas. No entanto, não é esperada mudanças no espaçamento basal, como pode ser observado.

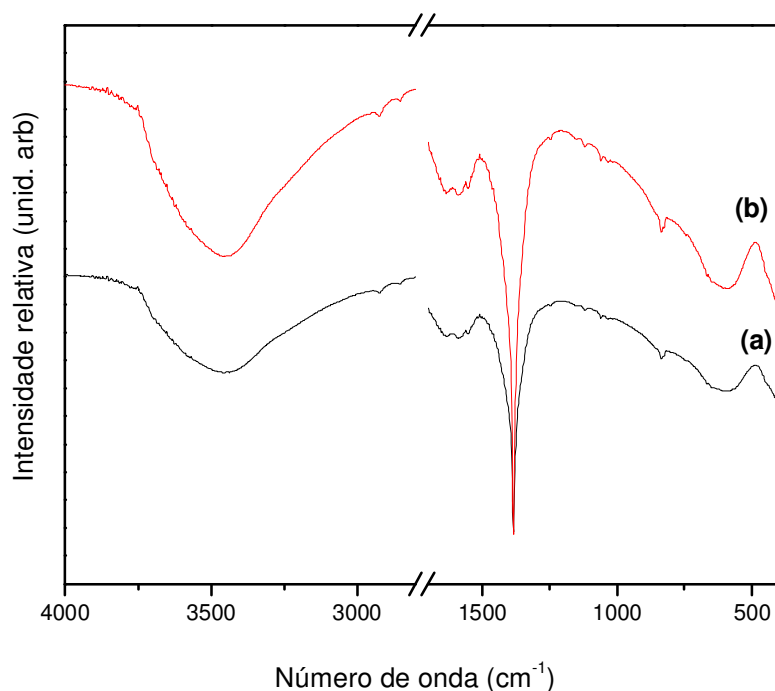


Figura 11: Espectros de FTIR dos hidróxidos duplos lamelares preparados (a) HDL1 e (b) HDL3.

Os espectros de FTIR de ambos os HDL (HDL1 e HDL3) são muito semelhantes, como pode ser visto na Figura 11. Os sólidos apresentaram uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} atribuída à vibração OH da superfície referente as hidroxilas [99,100] presentes na estrutura e moléculas de água no espaço interlamelar. A fraca banda em 1628 cm^{-1} é referente a moléculas de água presentes no espaço interlamelar, a banda em 1385 cm^{-1} e 843 cm^{-1} é atribuída ao estiramento anti-simétrico e deformação angular fora do plano do íon NO_3^- intercalado, e na região de 500 cm^{-1} atribuída à ligação M-O (que ocorre em 470 cm^{-1} , não sendo portanto observada). O FTIR do HDL2 (Figura não mostrada) foi similar ao dos demais HDL.

As medidas de SEM dos sólidos apresentaram a morfologia de hexágonos esperada para este tipo de material. Na Figura 12 é mostrada o SEM para o sólido HDL1, para os demais sólidos (HDL2 e HDL3) as imagens obtidas foram semelhantes (Figuras não mostradas).

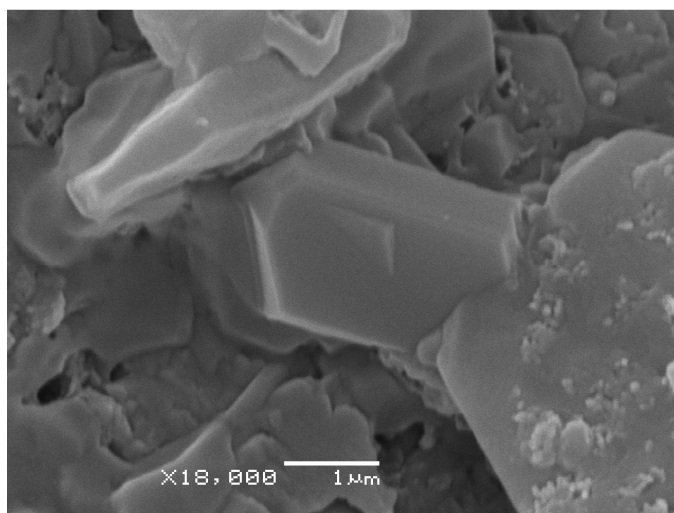


Figura 12: SEM do sólido HDL1.

A presença do ânion nitrato intercalado nos compostos lamelares preparados também foi confirmada pela técnica de XPS (Figura 13), sendo observado os picos de energia a 75,0, 50,6, 410, 531,5 e 532,3 eV referentes a Al_{2p} , Mg_{2p} , N_{1s} e O_{1s} , respectivamente [101].

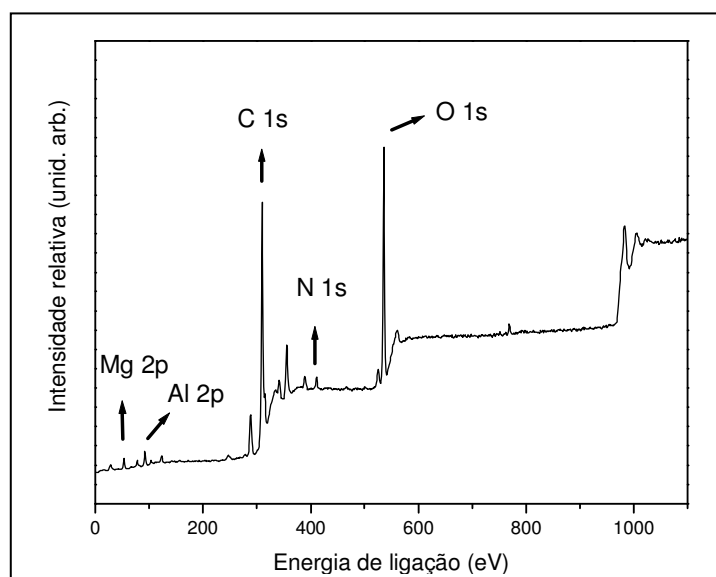


Figura 13: XPS do sólido HDL1.

Através da técnica de XPS é possível estabelecer uma composição superficial dos elementos, que mostra uma grande concentração de oxigênio e carbono (provenientes do CO_2 ou de uma pequena contaminação com íons carbonato). Além disso, é possível estabelecer a relação atômica entre os átomos que constituem o HDL, sendo que para Mg/Al a relação foi de 3,09 para o sólido HDL1 e 2,04 para o sólido HDL3. As relações obtidas estão de acordo com a fórmula proposta para o HDL

de maneira geral $[(M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot y H_2O$, onde para os compostos preparados neste trabalho $x = 0,25$ para HDL1 e $x = 0,33$ para HDL3, obtendo-se assim a relação para Mg/Al de 3 para o sólido HDL1 e 2 para o sólido HDL3,

A composição química (Figura 14) e a relação atômica Mg/Al (Tabela 3) pode ser confirmada pela técnica de EDX. A técnica de EDX, assim como a técnica de XPS confirmou a presença dos átomos que constituem o HDL, mostrou a relação Mg/Al esperada para ambos os sólidos, estando de acordo com a proporção de metais utilizada e a presença de N confirmando a presença de nitratos intercalados.

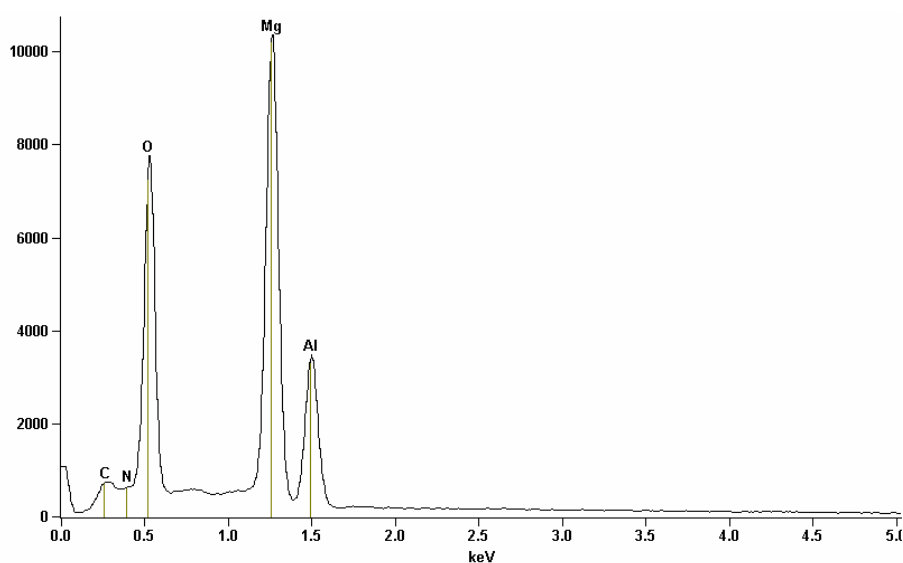


Figura 14: EDX obtido para o sólido HDL1.

Tabela 3: Razões atômicas dos sólidos de hidróxidos duplos lamelares preparados neste trabalho e determinadas a partir da análise de EDX.

Sólido	Razão Atômica (Mg/Al)	% Erro
HDL1	3,06	+/- 0,06
HDL2	3,05	+/- 0,06
HDL3	2,07	+/- 0,06

Através do conjunto de resultados apresentados pode-se concluir que utilizando-se o método de co-precipitação, foi possível obter HDL de Mg/Al (HDL1, HDL2 e HDL3) com diferentes densidades de carga e com a presença do ânion nitrato intercalado.

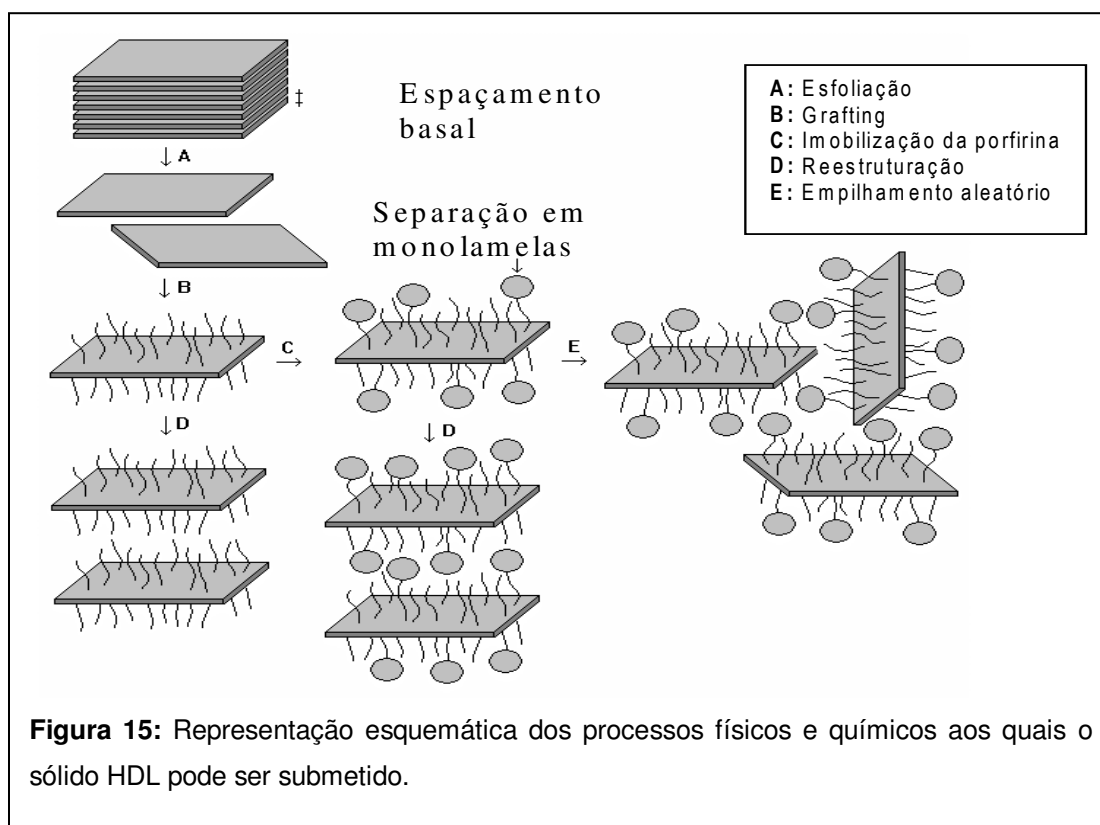
Para todos os demais processos descritos a seguir somente o HDL1 ou HDL2 foram utilizados.

4.4. Esfoliação do HDL1 ou HDL2

A esfoliação de compostos lamelares é um processo muito importante para química de materiais e nanotecnologia [102]. Este processo tem sido usado para a intercalação de biomoléculas, produção de catalisadores específicos, sensores, eletrodos, entre outros.

A Figura 14 mostra de maneira esquemática os processos de esfoliação do HDL1 com posterior funcionalização por algum grupamento interessante, por exemplo, de ânions orgânicos, utilizados neste trabalho para que o sólido assim modificado possa se tornar mais apto a imobilização de metaloporfirinas.

A esfoliação, assim como a delaminação de compostos lamelares leva a separação em nanolamelas (Figura 15), que está diretamente relacionado com a estrutura. No entanto o processo de esfoliação leva a formação de lamelas individuais (ou monolamelas). Esta separação das lamelas pode facilitar os processos de modificação química ou troca do ânion presente no espaço lamelar.



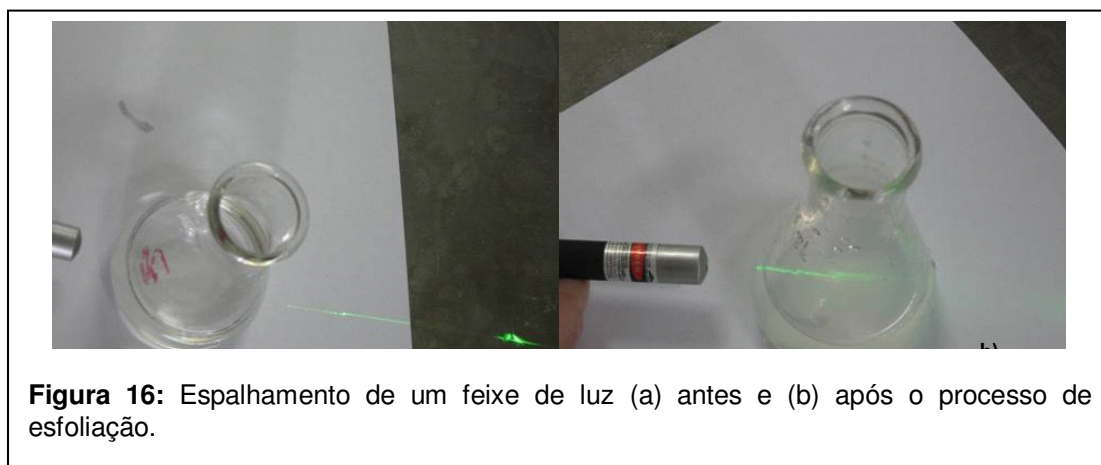
A primeira tentativa de esfoliação do HDL1 foi realizada em tolueno, porém após 24 horas não foi observada nenhuma alteração do meio de reação que caracterizasse a presença do composto esfoliado, sendo assim procurou-se um outro

solvente. O indicativo da formação das monolamelas resultantes da esfoliação do composto lamelar é o aparecimento de uma suspensão com aspecto coloidal.

Uma segunda tentativa de esfoliação do HDL1 foi feita utilizando-se o solvente formamida. Este solvente é descrito por Hibino [103] como um bom solvente para esta finalidade, uma vez que a esfoliação ocorre sem a necessidade de aquecimento ou refluxo [69]. A formamida é utilizada para solvatar os ânions nitrato intercalados entre as lamelas causando grande expansão com rompimento da estrutura lamelar e a esfoliação do composto na forma de lamelas individuais [69].

O processo de esfoliação foi realizado em duas condições com o objetivo de se conseguir a melhor concentração de HDL esfoliado. Neste processo utilizou-se o HDL1. Na primeira condição obteve-se uma concentração de 2 g de HDL por litro de suspensão, e na outra condição (que foi usada em todos os processos posteriores), a concentração foi de 10 g de HDL por litro de solvente.

O processo de esfoliação em formamida resultou em uma suspensão coloidal após 6 horas de agitação do sistema por banho de ultrassom. A existência da suspensão coloidal foi confirmada pelo espalhamento de um feixe de luz (laser verde) que foi incidido sobre a dispersão (efeito Tyndall [104]), como mostrado na Figura 16.



O processo de esfoliação do HDL1 foi confirmado por XRD (pó) (Figura 17). Observa-se no difratograma do material obtido, após o processo de esfoliação (Figura 16b), apenas um halo na região de 2θ igual a 20-26, característico de composto amorfo como esperado para a suspensão coloidal obtida. Após a secagem da suspensão coloidal ocorre a reestruturação do HDL na forma de composto lamelar (Figura 17c).

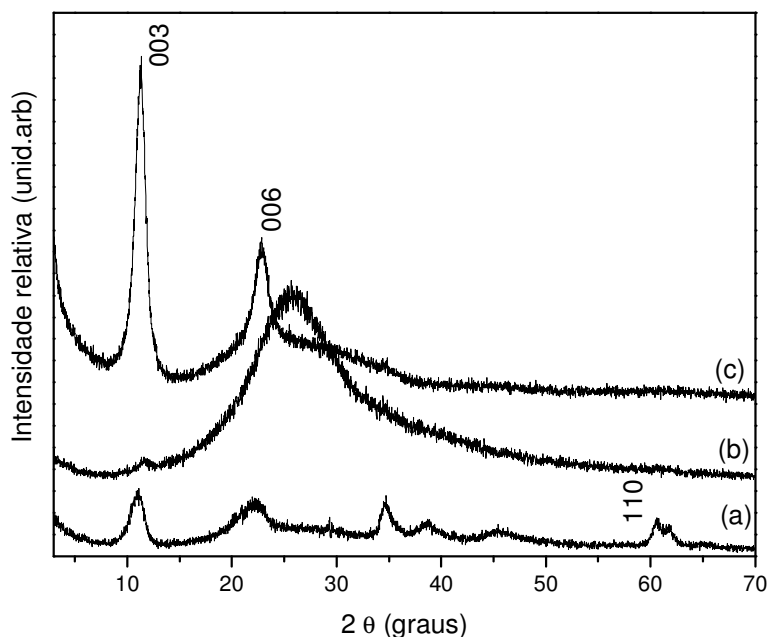


Figura 17: Difratomogramas obtidos para o HDL1 preparados, esfoliados e reestruturados (a) HDL1 (b) HDLE e (c) HDLE reestruturado.

O processo de esfoliação e re-estruturação pode ser confirmado pela presença no difratograma do material, do primeiro pico de difração (003 em 11,26 valores de 2theta), além do pico 006 (em 22,82 valores de 2theta, Figura 17c) correspondente a um sistema lamelar com espaçamento basal de 8,02 Å, indicando a presença do HDL. A ausência dos picos (100) e (110) se deve à pequena quantidade de material utilizado. Além disso, os picos de reflexões observados são mais largos sugerindo a presença de partículas menores no material analisado. A maior evidência da ocorrência do processo de esfoliação pode ser observado na Figura 17b, onde observa-se a perda da estrutura lamelar, observando-se apenas um halo amorfo.

4.5. Tentativas de Intercalação/funcionalização de moléculas orgânicas no HDL1 ou HDL2 esfoliados e HDL2.

Nesta parte do trabalho são descritas as tentativas de modificar quimicamente HDL1 /nitrato e HDL1 ou HDL2 nitrato esfoliado com moléculas orgânicas através do processo de troca iônica para obter novos ânions intercalados ou funcionalizados às lamelas do sólido inorgânico. Espera-se que no processo de intercalação/funcionalização [104] ocorra a troca iônica dos ânions nitrato pelos ânions derivados das moléculas estudadas [39,].

A Figura 18 ilustra as estruturas moleculares dos compostos que foram utilizados nesta parte do trabalho.

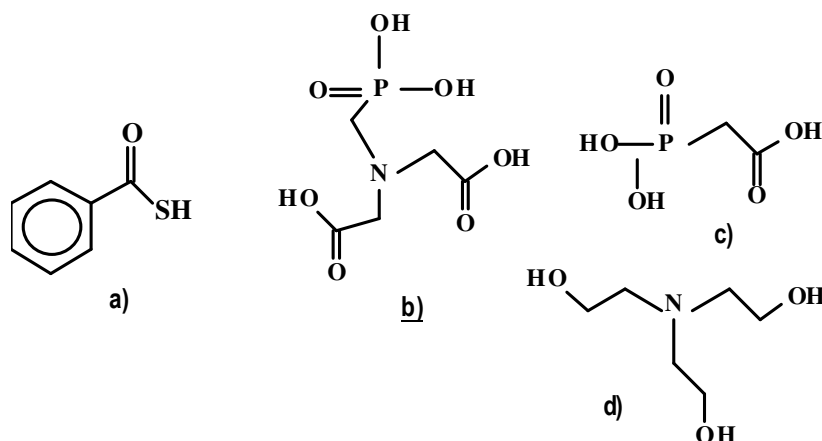


Figura 18: Estruturas dos compostos (a) ácido tiosalicílico (b) N-fosfonometil glicina (c) ácido fosfonoacético e (d) trietanolamina.

Na escolha das moléculas utilizadas, levou-se em consideração a disponibilidade, o tempo e também a adequação necessária para a imobilização posterior da metaloporfirina.

4.5.1. Ácido Tiosalicílico

Foi feita uma tentativa de intercalação/funcionalização do ácido tiosalicílico (estrutura a da Figura 18) no HDL/NO₃¹⁻ (HDL1) previamente esfoliado, sendo o sólido denominado de HDLA, o qual apresentava a cor amarela diferente da cor branca do HDL. A obtenção do sólido foi feita com o HDL1 esfoliado em diferentes concentrações de suspensão: 2 g L⁻¹ e 10 g L⁻¹.

No difratograma de raios X do material obtido na tentativa de funcionalização do HDL1 com o ácido tiosalicílico (HDLA) (Figura 19), observa-se um pico de difração em 7,36 (valores de 2θ), que corresponde a uma distância basal de 12,36 Å, o que resulta numa expansão da distância basal de aproximadamente 7,5 Å.

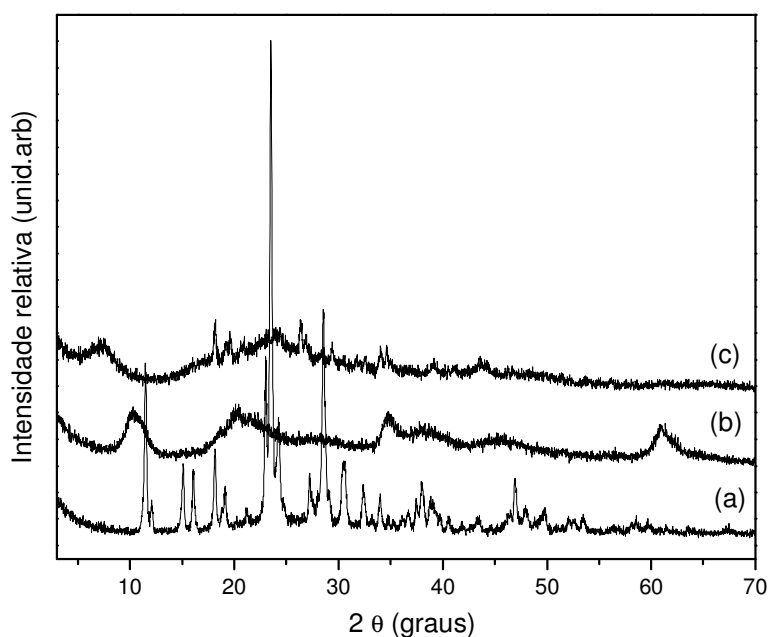


Figura 19: Difratoograma do sólido obtido pelo processo de intercalação do ácido tiosalicílico no HDL previamente esfoliado. (a) Ácido Tiosalicílico (b) HDL1 e (c) HDLA.

Este valor é semelhante ao valor esperado para uma estrutura do ânion do ácido que foi calculado como sendo 7,3 Å (utilizando-se o programa Hyperchem™). Caso o ânion de 7,3 Å estivesse intercalado entre as lamelas do HDL a distância basal esperada seria 12 Å, valor muito próximo da distância basal encontrada e igual a 12,36 Å.

Os picos finos observados no XRD do sólido HDLA podem ser provenientes de algum composto cristalino que esteja contaminando o sólido analisado, como por exemplo, algum sal de magnésio proveniente da interação com o ácido tiosalicílico, porém não do ácido tiosalicílico, visto que o difratograma registrado para o ácido tiosalicílico (Figura 19a) apresenta picos de difração em posições diferentes as observadas para o composto resultante HDLA (Figura 18c).

O XRD para o sólido HDLA obtido com uma concentração de suspensão de esfoliação de 10 gL⁻¹ (Figura não mostrada) foi similar ao obtido para o HDLA na concentração de 2g L⁻¹ apresentando uma distância basal de 12,06 Å.

O espectro de infravermelho (Figura 20) do composto HDLA apresentou um dubleto referente às vibrações do grupo carboxilato em 1614 cm⁻¹ e 1430 cm⁻¹ [29,64], sendo a diferença observada entre as posições das bandas igual a $\Delta\nu = 184$ cm⁻¹. Este valor sugere que átomos de oxigênio do grupamento carboxilato podem estar ligados ao HDL através de uma ponte entre dois íons de magnésio vizinhos [29]. As bandas a 2835 cm⁻¹ e 2909 cm⁻¹ são atribuídos aos modos vibracionais C-H [92] e o pico a 1044 cm⁻¹ atribuído a deformação angular C-H. Finalmente, as bandas em 1059 cm⁻¹ e 822

cm^{-1} podem ser atribuídas as deformações angulares do anel aromático presente na estrutura do ácido. Além disso, observa-se uma banda referente ao estiramento do íon nitrato, sugerindo que nem todos os íons nitrato foram trocados pelos ânions do ácido tiosalicílico.

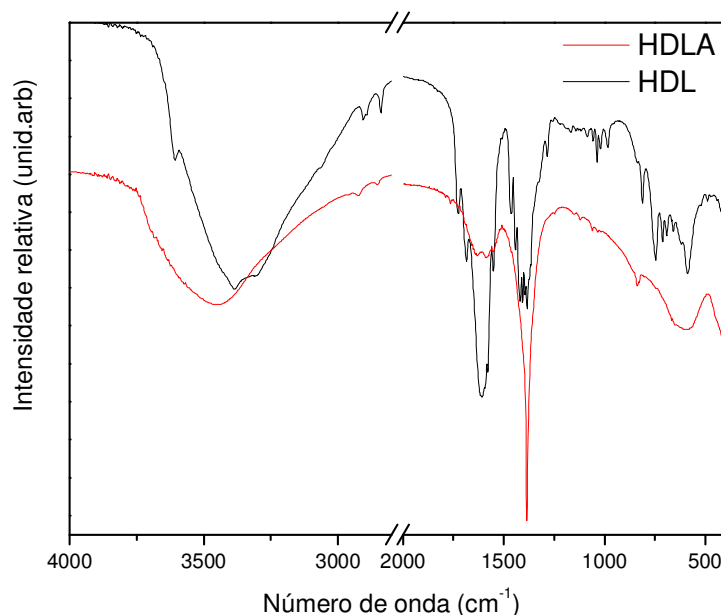


Figura 20: Espectros de infravermelho do sólido obtido pelo processo de intercalação do ácido tiosalicílico no HDL1 previamente esfoliado.

A presença do ânion tiosalicilato também foi confirmada pela técnica de espectroscopia de UV-Vis em emulsão de óleo Nujol (Figura 21), pela observação das bandas características do ácido em 270 nm e 342 nm. A banda em 360 nm sofre um deslocamento para uma região de maior energia (342 nm) após o processo de imobilização no HDL sugerindo que o processo de intercalação do ânion no HDL pode ter ocorrido.

A partir da determinação da absorvidade molar (ϵ 62.821 $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) da banda em 360 nm do ácido tiosalicílico, foi possível estimar a quantidade do ânion imobilizada no sólido (loading) de $1,2 \times 10^{-2}$ mol de ácido por massa (g) de HDL, o que resulta numa porcentagem de substituição de 10% dos ânions nitrato trocados pelo ânion do ácido.

Não foram observadas diferenças significativas no sólido HDLA utilizando-se o HDL esfoliado 2 g L^{-1} ou 10 g L^{-1} durante os processos de caracterização pelas técnicas usadas.

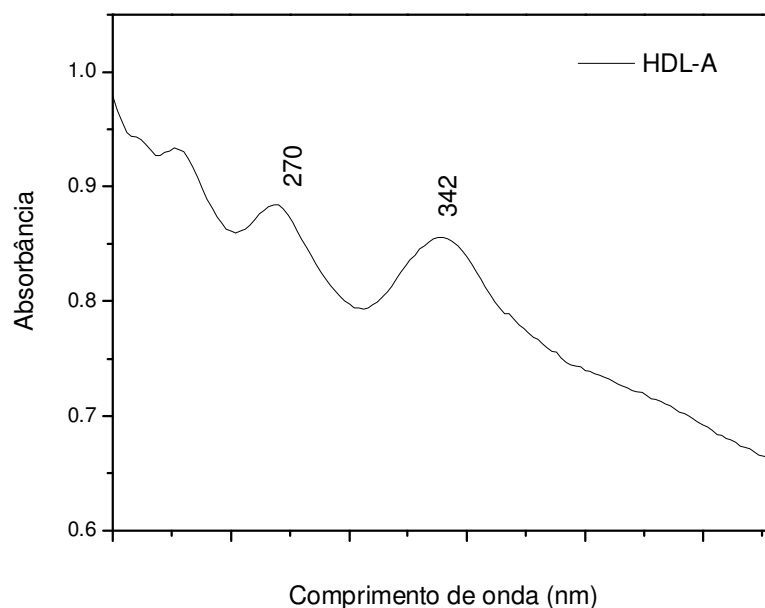


Figura 21: Espectro de UV-Vis do sólido obtido (HDLA) após o processo de intercalação.

O sólido HDLA também foi caracterizado por EDX. A composição química resultante desta análise é mostrada na Tabela 4, e está de acordo com o que era esperado, uma vez que a quantidade do ânion imobilizada no HDL1 obtida por EDX foi de $1,18 \times 10^{-2}$ mol de ácido por massa (g) de HDL, que representa aproximadamente 10% de troca do ânion nitrato pelo ânion do ácido tiosalicílico, que é semelhante a concentração obtida pela técnica de espectroscopia de UV-Vis. Observa-se também a presença de íons nitratos intercalados, como já observado no espectro de FTIR.

Tabela 4: Composição química obtida por EDX.

% Atômica	HDL1	% Erro	HDLA	% Erro
C	16,09	+/- 0,44	34,10	+/- 0,61
N	8,26	+/- 0,71	10,12	+/- 1,40
O	62,30	+/- 0,46	49,22	+/- 0,52
Mg	10,05	+/- 0,06	4,60	+/- 0,03
Al	3,3	+/- 0,03	1,72	+/- 0,02
S	-	-	0,25	+/- 0,01

Foi feita também, uma tentativa de intercalação/funcionalização do ácido tiosalicílico no HDL/ NO_3^{1-} (HDL1) em sistema de refluxo. O sólido resultante deste processo foi denominado de HDLA2. O sólido HDLA2 apresentou a cor amarela, cor esta diferente da cor branca do HDL1 inicialmente usado no processo.

No entanto, após caracterização por XRD e FTIR (Figuras 22 e 23), observam-se evidências de que apenas ocorreu um processo de adsorção superficial, e que o ânion derivado do ácido tiosalicílico não foi intercalado, visto que, nos difratogramas de raios X não foi observado o aumento da distância basal para o sólido HDLA2 (8,32 Å) esperada quando comparado com a distância basal observada para o HDL1, sendo ambas as distâncias similares.

O espectro de infravermelho do composto HDLA2 (Figura 23) apresentou as bandas observadas para o HDLA (bandas referentes ao carboxilato em 1696 cm^{-1} e 1591 cm^{-1} , além da banda referente ao íon nitrato em 1386 cm^{-1}), mostrando a presença de ânions nitratos intercalados e confirmando apenas a presença do ácido adsorvido.

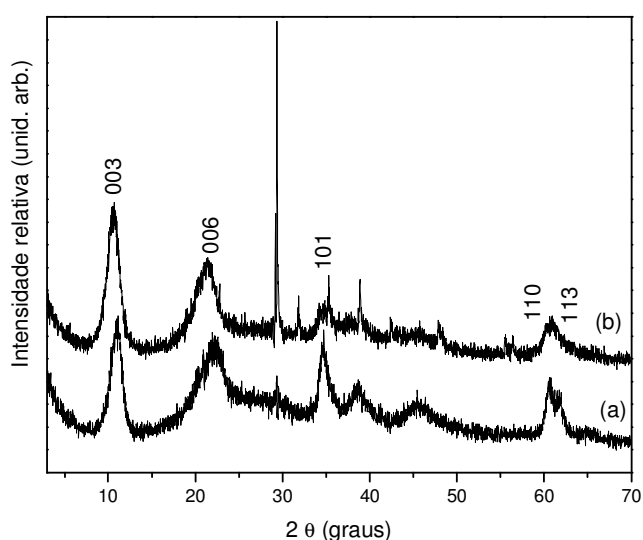


Figura 22: Difratograma do sólido obtido pelo processo de tentativa de intercalação do ácido tiosalicílico no HDL em sistema de refluxo. (a) HDL1 e (b) HDLA2.

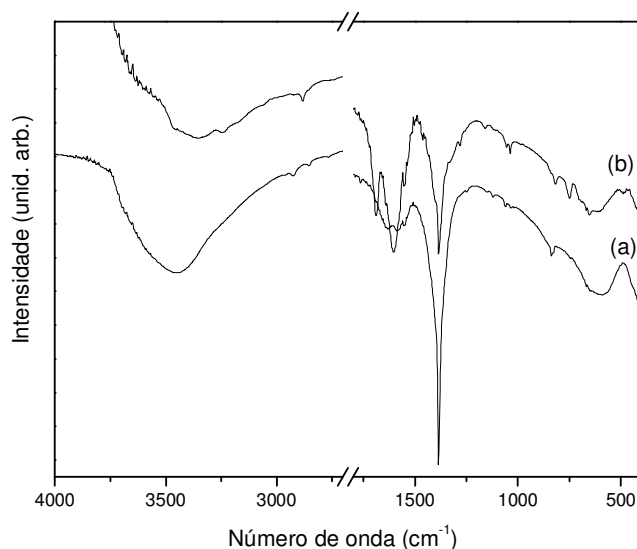


Figura 23: FTIR do sólido obtido pelo processo de tentativa de intercalação do ácido tiosalicílico no HDL em sistema de refluxo. (a) HDL1 e (b) HDLA2.

4.5.2. N-fosfometil glicina

A molécula de N-fosfometil glicina (estrutura b da Figura 18) é também conhecida como glifosato (FGli). Glifosato é um pesticida organofosforado, amplamente usado na agricultura e que tem sido detectado em águas superficiais e subterrâneas. Este composto tem caráter anfótero, variando de uma carga positiva univalente para uma carga negativa trivalente, tendo os seguintes valores de produto das constantes de dissociação em solução aquosa: $pK_1 < 2$, $pK_2 = 2,6$, $pK_3 = 5,6$ e $pK_4 = 10,6$ [105,106].

No caso do glifosato, os grupos fosfato e carboxílico têm maior caráter ácido que o amônio. Neste caso, nas primeiras dissociações, o glifosato perde os átomos de hidrogênio ligados a oxigênio, e apenas na última dissociação aquele ligado ao nitrogênio.

Devido a grande capacidade de adsorção dos HDL por moléculas orgânicas e troca do ânion interlamelar, estudos têm sido feitos com HDL como adsorventes para a remoção do glifosato da água [105,106]. Além disso, podem ser usados como matrizes potenciais na modelagem de pesticidas com liberação controlada, através de processos de intercalação. Devido a estes estudos prévios foi feita uma tentativa de modificação do HDL pela inserção de ânions derivados do glifosato (FGli). O sólido resultante desta tentativa foi denominado neste trabalho de HDLF.

A obtenção do sólido HDLF foi feita de maneira similar ao que já foi descrito para o sólido HDLA. A intercalação do ânion foi feita com o HDL2 esfoliado (10 g L^{-1}), através da troca iônica do HDL2 intercalado com ânions nitrato pelos ânions derivados do N-fosfometil glicina. Este sólido foi caracterizado pelas técnicas de FTIR, XRD e EDX.

Observa-se na Figura 24b que o espectro de FTIR do sólido HDLF difere do espectro de FTIR do sólido HDL puro, principalmente pela ausência da banda referente ao ânion nitrato. Esta observação sugere que houve a troca total ou parcial do ânion nitrato pelo ânion glifosato.

O espectro de FTIR do sólido HDLF (Figura 24a) apresentou bandas intensas e largas na região de $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$, centrada em 3428 cm^{-1} que correspondem a vibração OH da superfície das lamelas e moléculas de água no espaço interlamelar. A banda em 1711 cm^{-1} é atribuída a ligação C=O presente no ânion, em 1400 cm^{-1} estiramento CH_2 , e em 1407 e 1319 cm^{-1} [92,106] estiramento simétrico e assimétrico referente ao P=O respectivamente [61,105,108]. As bandas observadas numa região de alta frequência são atribuídas aos modos vibracionais M-O e O-M-O na região de $850\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ [92].

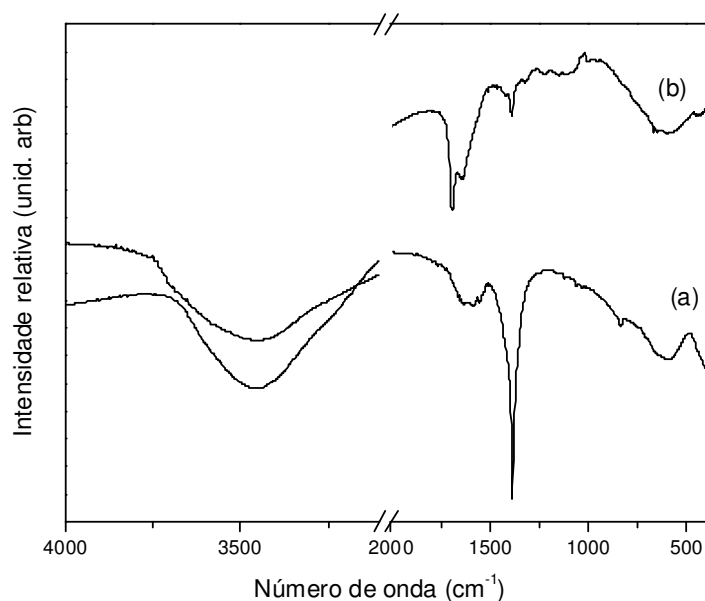


Figura 24: Espectro de FTIR do sólido obtido no processo de intercalação do ânion glifosato no HDL2 previamente esfoliado (sólido HDLF). (a) HDL2 e (b) HDLF.

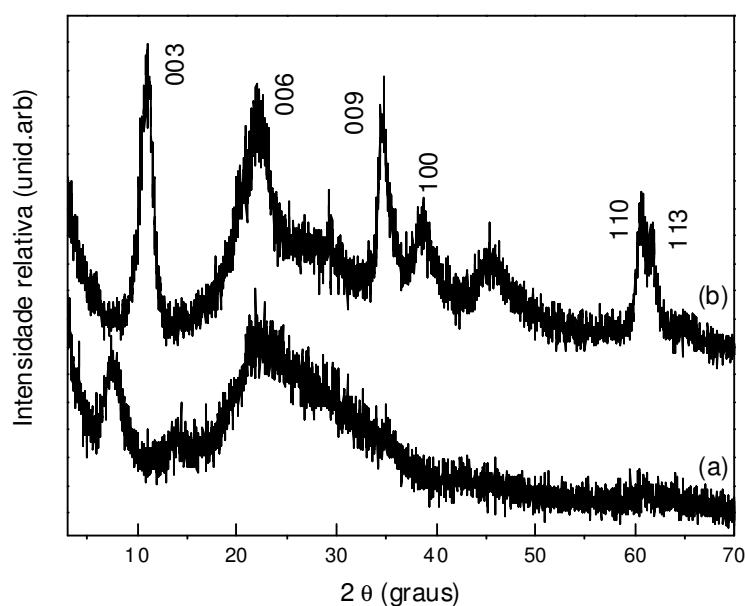


Figura 25: XRD do sólido obtido no processo de intercalação do ânion glifosato no HDL2 previamente esfoliado (sólido HDLF). (a) HDLF e (b) HDL2.

Observa-se na Figura 25a que após o processo de intercalação (difratograma HDLF), os picos de difração são alargados. Além disso, a presença de um grande halo amorfo entre 20 e 40° (valores de 2θ) também é observado. Estas modificações no difratograma do composto HDLF quando comparado com o do HDL2 utilizado sugere que pode estar ocorrendo uma perturbação no empilhamento das lamelas como resultado da tentativa de funcionalização resultando numa perda de cristalinidade.

Além do processo de funcionalização esta perda de cristalinidade também pode estar associada a perda de moléculas de água da estrutura do sólido lamelar [61].

No ânion N-fosfonometil glicina, as espécies aniônicas predominantes são $((\text{OCOCH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3)^{2-}$ ou $((\text{OCOCH}_2)_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)^-$. A orientação de qualquer uma destas espécies aniônicas entre as lamelas do HDL é determinada pelo espaçamento basal, sendo estes espaçamentos diferentes entre as lamelas dependendo da espécie aniônica [106].

O tamanho do ânion no espaço interlamelar pode ser estimado a partir da diferença entre o espaçamento basal e espessura da lamela. Por exemplo, quando o ânion glifosato está intercalado podemos considerar que, assumindo que a espessura da lamela da brucita no composto lamelar é de aproximadamente 4,8 Å [64] e o tamanho do ânion glicinato intercalado é de 7,40 Å [106], incluindo o domínio dos hidrogênios ligados nas lamelas, o valor esperado para a distância basal é de aproximadamente 12,2 Å.

O valor encontrado para o espaçamento basal, após o processo de intercalação do ânion glifosato foi de 11,65 Å, o que é um bom indício de que houve uma troca do ânion nitrato pelo ânion glifosato no espaço interlamelar. Para este valor de distância espera-se que o ânion intercalado esteja ocupando uma distância de 6,90 Å (Figura 24a) aproximadamente, distância esta muito próxima a estimada na literatura para o ânion glifosato. Essa pequena variação de tamanho (de 7,40 para 6,90 Å) pode ser consequência do modo com que o ânion encontra-se no espaço interlamelar, se paralelo às lamelas ou em diferentes graus de inclinação.

A técnica de infravermelho associada a técnica de difratometria de raios X, sugerem que o íon N-fosfonometilglicinato está presente no HDL. Porém, o modo como o ânion encontra-se na estrutura do hidróxido duplo lamelar não pode ser confirmada somente com essas duas técnicas, sendo necessários outros estudos, tais como NMR de sólido (estudos não finalizados até o momento). A técnica de NMR de sólido é importante, uma vez que através desta técnica é possível estimar e até determinar a forma predominante do ânion modificador na estrutura do HDL.

Estudos de análise térmica têm mostrado que dependendo do grupo funcionalizante presente na estrutura do HDL, e o tipo de interação predominante, o sólido pode apresentar estabilidades térmicas distintas [107]. Isso ocorre porque modificação estrutural do espaço interlamelar causa muitas re-orientações dos átomos presentes na estrutura do HDL, levando a perdas de massa em diferentes faixas determinadas de temperatura.

Existem duas possibilidades predominantes para o processo de interação dos grupos funcionalizantes e o composto lamelar: 1) adsorção do composto na sua forma

iônica na superfície externa das lamelas sem que haja nenhuma intercalação ou 2) troca iônica por processo de intercalação dos íons do composto funcionalizante. Através das análises apresentadas não é possível afirmar qual dos dois processos ocorreu predominantemente sendo que, além disso, os dois processos ainda são possíveis de ocorrer simultaneamente. Por exemplo, parte do ânion pode estar intercalado [106] e ligado superficialmente. Na Figura 26 é apresentada uma proposta de intercalação deste ânion, conforme reportado na literatura [106].

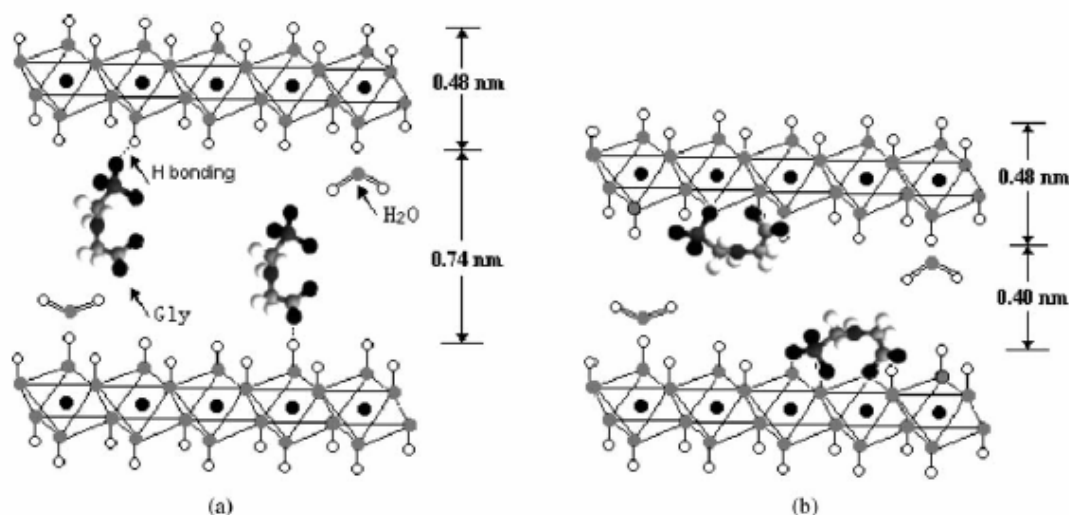


Figura 26: Proposta de intercalação e funcionalização (modificação química) para o ânion glifosato [106].

Foi observado na literatura [107] que quando o processo de adsorção é realizado em temperatura ambiente ocorre adsorção superficial do ânion glifosato, através de uma interação eletrostática do ânion com as lamelas carregadas positivas e também ligações de hidrogênio. Tais interações quando estabelecidas podem modificar as propriedades do HDL de hidrofílica para hidrofóbicas. Observa-se também que quanto maior a densidade de carga do HDL precursor maior a capacidade de adsorção.

O processo de adsorção por troca do íon interlamelar pode ser dividido ainda em: 1) troca do ânion interlamelar por outro como contra-íon e 2) funcionalização (modificação química) da espécie à lamela do HDL por ligação covalente.

Estudos [106] mostraram que o arranjo interlamelar está diretamente relacionado com a forma com que os ânions se encontram em relação às lamelas, como pode ser observado na Figura 20. Quando o ânion glifosato encontra-se coexistindo como um contra íon no espaço interlamelar, a distância basal esperada é

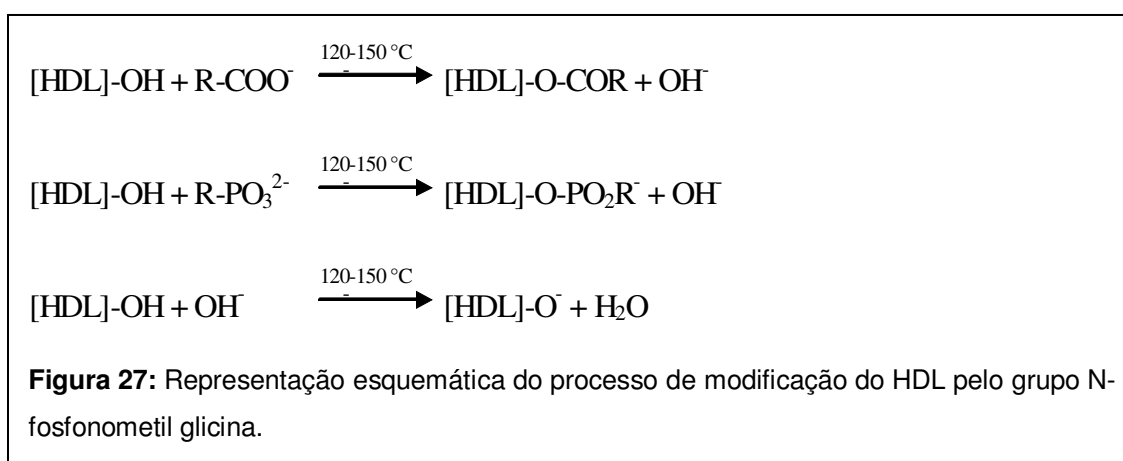
de aproximadamente 12,2 Å. Quando ocorre um processo de funcionalização da lamela ocorre uma diminuição do espaço basal para aproximadamente 9,0 Å, que pode ser explicada por processos de funcionalização de ânions orgânicos entre as lamelas hidroxiladas, através da substituição de grupos hidróxidos nas lamelas [106]. O tratamento térmico do composto HDLF não foi realizado nesta etapa do trabalho

O valor encontrado para a distância basal (11,65 Å) do sólido HDLF (Figura 20b) está entre estes dois valores (12,2 Å e aproximadamente 9,0 Å), o que pode sugerir que ocorreu parcialmente um processo de funcionalização. Para melhor estudar este processo, análises de NMR estão em andamento.

Li e colaboradores [106] mostraram que o tratamento térmico do HDLF levou a uma diminuição no valor da distância basal, isso se deve ao fato da existência de uma estrutura sanduíche onde alternam minerais e domínios orgânicos empilhados. Essa diminuição pode ser explicada pelo processo de contração interlamelar, devido à ligação do ânion orgânico com as lamelas hidroxiladas e substituição dos grupos OH nas lamelas [106].

A reatividade de grupamentos fosfonatos está diretamente relacionada à temperatura de trabalho e a temperatura de condensação depende da estabilidade dos HDL. A diminuição do espaço interlamelar observada por Li e colaboradores [106] pode ser devido a processos de desidratação, remoção dos grupos OH⁻ das lamelas, conduzindo ao processo de modificação dos ânions fosfato e carboxilato presentes na molécula de glifosato.

Como resultado disto é proposto que o processo de funcionalização para grupamentos fosfonatos ocorra da seguinte forma:



Por fim, o sólido HDLF foi caracterizado por EDX. A composição química resultante desta análise é mostrada na Tabela 5. Neste caso, observa-se uma redução

na relação atômica Mg/Al que passa de 3,06 para 2,40 quando comparado com o HDL2, que pode ser associado ao processo ao qual o HDL é submetido. Observa-se uma grande concentração de fósforo, o que confirma a presença do ânion da espécie funcionalizante no sólido lamelar, a concentração do ânion intercalado calculado pela análise de EDX foi de 0,348 mol do ânion por massa (g) de HDL, o que resulta em uma porcentagem de imobilização de 36% do ânion glifosato no HDL2. Além disso, a concentração obtida do ânion glifosato no HDL2 mostra que o processo de troca foi de 100%, sendo que todos os ânions nitratos intercalados foram substituídos.

Tabela 5: Composição química obtida por EDX.

% Atômica	HDL2	% Erro	HDLF	% Erro
C	15,54	+/- 0,44	31,73	+/- 0,89
N	8,24	+/- 0,71	8,24	+/- 1,87
O	63,21	+/- 0,46	48,31	+/- 0,84
Mg	9,81	+/- 0,06	5,72	+/- 0,05
Al	3,2	+/- 0,03	2,38	+/- 0,04
P	-	-	3,62	+/- 0,04

A análise de EDX está de acordo com as demais técnicas, tais como FTIR que mostra a ausência da banda referente ao ânion nitrato e DRX que mostra a presença dos ânions glifosato no espaço interlamelar.

4.5.3. Ácido fosfonoacético

Foi feita uma tentativa de funcionalização/intercalação do HDL2 esfoliado com o ácido fosfonoacético (estrutura c da Figura 18).

O difratograma (Figura 28a) do sólido obtido após o processo de intercalação com o ácido fosfonoacético (HDLAF), apresentou picos de difração semelhantes aos observados para o sólido HDLF, com distâncias basais diferentes.

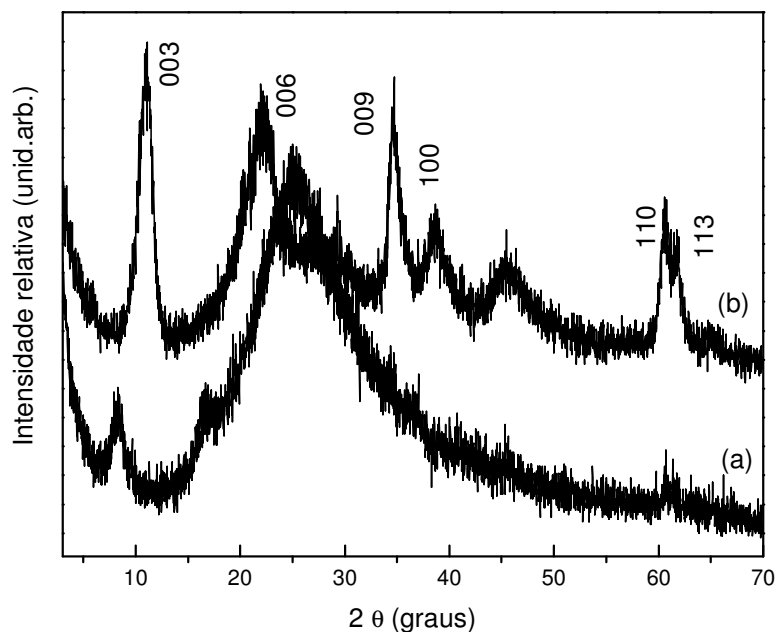


Figura 28: XRD do sólido obtido (HDLAF) no processo de intercalação e do HDL precursor. (a) HDLAF e (b) HDL2.

Um possível ânion resultante da desprotonação do ácido fosfonoacético é a espécie $(\text{OCOCH}_2\text{PO}_3)^{2-}$. A orientação desse ânion entre as lamelas pode levar a diferentes valores de espaçamentos basais [61].

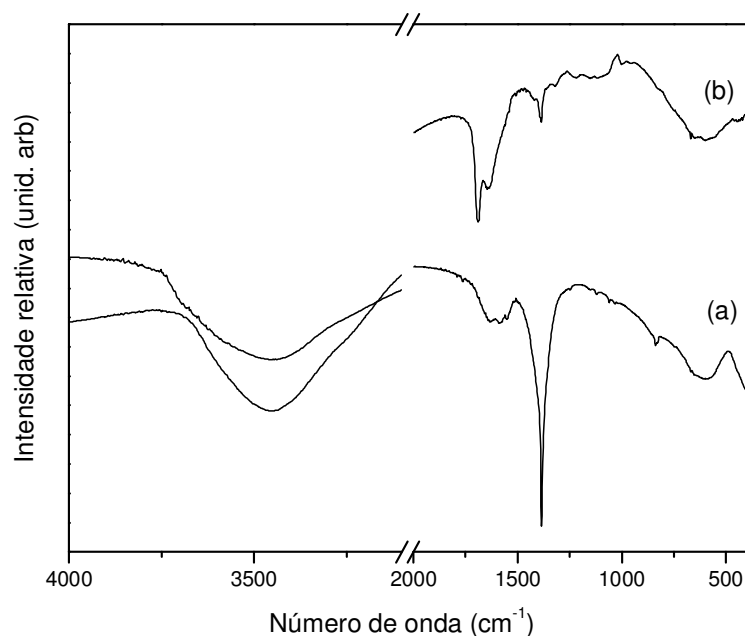


Figura 29: FTIR do sólido obtido (HDLAF) no processo de intercalação e do HDL precursor. (a) HDLAF e (b) HDL2.

Após a reação de funcionalização do HDL2 esfoliado com este ácido observou-se uma mudança no espaçamento basal de 8,16 Å para 10,87 Å, o que sugere que o ânion do ácido fosfonoacético poderia estar posicionado entre as lamelas e ocupar uma distância aproximada de 6,87 Å. A distância basal obtida de 10,87 Å é próxima a reportada na literatura para o HDL Zn/Al (9,8 Å) com o ânion deste ácido [61]. Esta distância basal é condizente com a distância esperada para a intercalação da estrutura do ácido fosfonoacético, uma vez que a distância basal para este deveria ser menor que o encontrado para o HDLF.

O espectro de infravermelho do sólido HDLAF (Figura 29b) apresentou uma banda na região de 3600-3200 cm^{-1} , centrada em 3457 cm^{-1} que corresponde a vibração OH da superfície do HDL2 e moléculas de água no espaço interlamelar. A banda em 1696 cm^{-1} é atribuída a ligação C=O presente no ânion [61,92,106] e em 1392 cm^{-1} estiramento simétrico referente ao P=O [61]. As bandas observadas em menor frequência são atribuídas aos modos vibracionais M-O e O-M-O na região de 850-600 cm^{-1} [92].

A banda ν (P=O) geralmente aparece em 1220 cm^{-1} para o ácido puro, quando não intercalado. A ausência desta banda é uma indicação da formação do grupo PO_3^{2-} . Esta espécie é esperada em pH em torno de 5,0 que foi o pH em que o experimento foi realizado. Semelhante ao observado para o infravermelho do sólido HDLF no infravermelho deste sólido também foi observada a ausência da banda de NO_3^- .

A técnica de infravermelho associada à técnica de difratometria de raios X confirma a presença do ácido fosfonoacético na estrutura do HDLAF. Da mesma maneira que para o N-fosfonometil glicina, a adsorção pode ocorrer por dois processos. Com os dados aqui discutidos não se pode afirmar que o ácido fosfonoacético encontra-se no espaço interlamelar, uma vez que ele também pode estar ligado à estrutura do HDL. Análises de NMR de carbono de sólido estão em andamento, onde se espera confirmar o modo de imobilização deste ácido no HDL. Espera-se observar um alargamento nos picos de ressonância quando o ácido é intercalado, que pode ser explicado pela perda de mobilidade quando a molécula interage com a superfície. Além disso, espera-se observar dois picos de ressonância característicos na região de 20-50 ppm grupo CH_2 e na região de 170-180 ppm para o grupo carboxilato [61].

A composição química do sólido determinada por EDX é mostrada na Tabela 6. Observa-se um aumento na concentração de carbono, o aparecimento de fósforo e a redução de nitrogênio quando comparado com o sólido HDL2, o que confirma a presença do agente funcionalizante no sólido lamelar. Observa-se também que nem todo o ácido fosfonoacético utilizado foi imobilizado, porém mostra que praticamente

todo o nitrato intercalado foi substituído. A partir da porcentagem de nitrogênio estima-se que houve troca de 98% de ânions nitrato pelo ânion do ácido, o que resultaria em uma concentração de $1,08 \times 10^{-3}$ de ácido por massa (g) de HDL, com uma porcentagem de imobilização de 36% dos ânions do ácido no HDL2.

Tabela 6: Composição química obtida por EDX.

% Atômica	HDL2	% Erro	HDLAF	% Erro
C	15,54	+/- 0,44	31,05	+/- 0,61
N	8,24	+/- 0,71	5,23	+/- 1,40
O	63,21	+/- 0,46	52,86	+/- 0,52
Mg	9,81	+/- 0,06	7,25	+/- 0,03
Al	3,2	+/- 0,03	2,32	+/- 0,02
P	-	-	1,29	+/- 0,01

4.5.4. Intercalação da trietanolamina (TEA) no HDL2

A tentativa de intercalação da trietanolamina (estrutura d da Figura 18) no HDL2 foi efetuada com o objetivo de promover a funcionalização desta molécula no HDL (ligação covalente da amina a superfície da lamela de HDL através de grupos OH), uma vez que, como reportado na literatura, em alguns compostos lamelares, ocorre o processo de funcionalização desta molécula [91]. Espera-se que após o processo de funcionalização, outras moléculas tais como metaloporfirinas possam ser ligadas à molécula funcionalizante, através de processos de ligações covalentes ou eletrostáticos [91].

A síntese foi realizada em pH 10, valor este onde se espera que a TEA encontra-se na forma protonada.

O sólido obtido após o processo apresentou uma cor amarela escura, sugerindo a imobilização da TEA no HDL. O sólido foi caracterizado pelas técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia de infravermelho, XPS e EDX.

O difratograma do sólido HDLTRI (Figura 30) não apresentou diferenças significativas quando comparado ao sólido HDL2 de partida. Observam-se os picos em 10,90 e 22,17 em 2θ referentes a distância basal de 8,80 Å atribuída ao HDLTRI. Para o HDL2 de partida observa-se um pico em 10,86 e 22,11 em 2θ , atribuídos a uma distância basal de 8,2 Å. Estes resultados mostram que uma diferença de apenas 0,6 Å foi encontrada para o HDL2 e para o HDL após o processo de intercalação com a

TEA. Esta diferença não é significativa para comprovar a presença da TEA intercalada no HDL2.

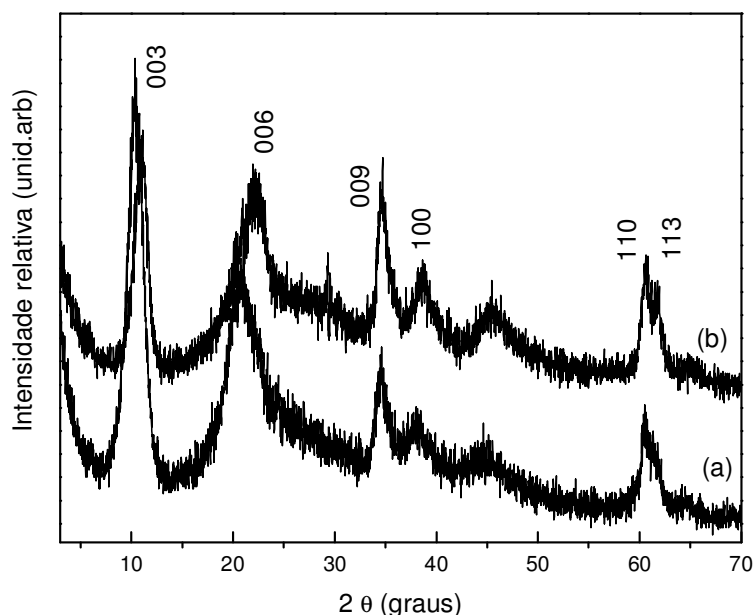


Figura 30: XRD do sólido HDL2 antes e após o processo de interação com a trietanolamina. (a) HDLTRI e (b) HDL2.

Detellier e colaboradores observaram que, quando ocorre à funcionalização da TEA à caulinita, previamente expandida pela adição de dimetil sulfóxido (DMSO), não são observadas diferenças significativas na troca do DMSO por TEA. A distância interlamelar esperada para uma mono lamela de uma álcoolamina [91] é da ordem de 4 Å, o que estaria de acordo com o valor encontrado, porém esta distância interlamelar também é esperada para o ânion NO_3^- . Sendo assim para a confirmação da presença de TEA no espaço interlamelar é necessário o uso de outras técnicas.

O espectro de infravermelho não mostra diferenças entre o HDL puro e o sólido obtido após a reação com a TEA (Figura 31). Observa-se uma banda na região de $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, centrada em 3464 cm^{-1} que pode corresponder tanto ao grupo OH da superfície de HDL, quanto aos grupamentos hidroxila presente na TEA ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$). A banda em 1365 cm^{-1} referente ao íon NO_3^- , indicando a presença destes íons no espaço interlamelar, sugere que não houve troca de todos os íons NO_3^- , ou que estes íons podem estar coexistindo com a TEA. As bandas observadas em regiões de menor frequência são atribuídas aos modos vibracionais M-O e O-M-O na região de $850\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ [92].

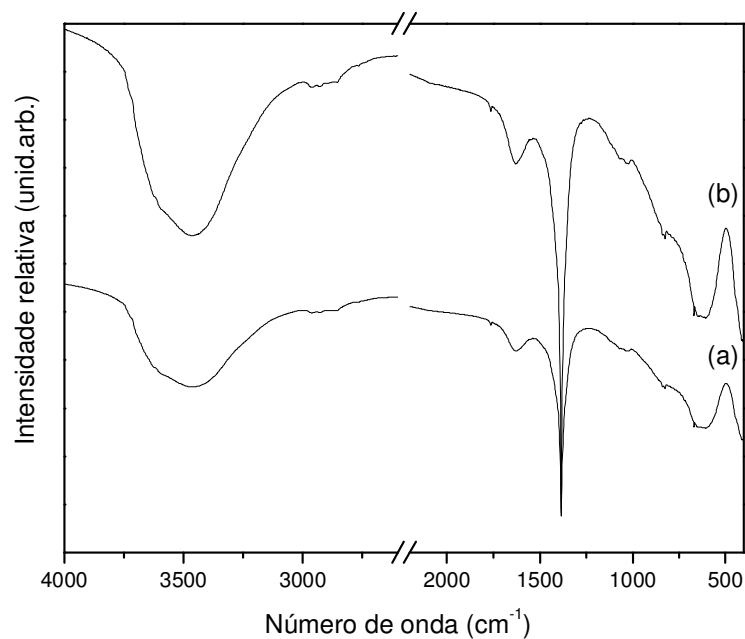


Figura 31: FTIR do sólido HDL2 antes e após o processo de interação com a trietanolamina. (a) HDLTRI e (b) HDL2.

A análise de XPS confirma a presença de TEA no suporte, sendo observado os picos de energia a 75,0, 50,6, 531,5 e 532,3 eV referentes a Al_{2p}, Mg_{2p} e O_{1s}, respectivamente [88] (Figura 32).

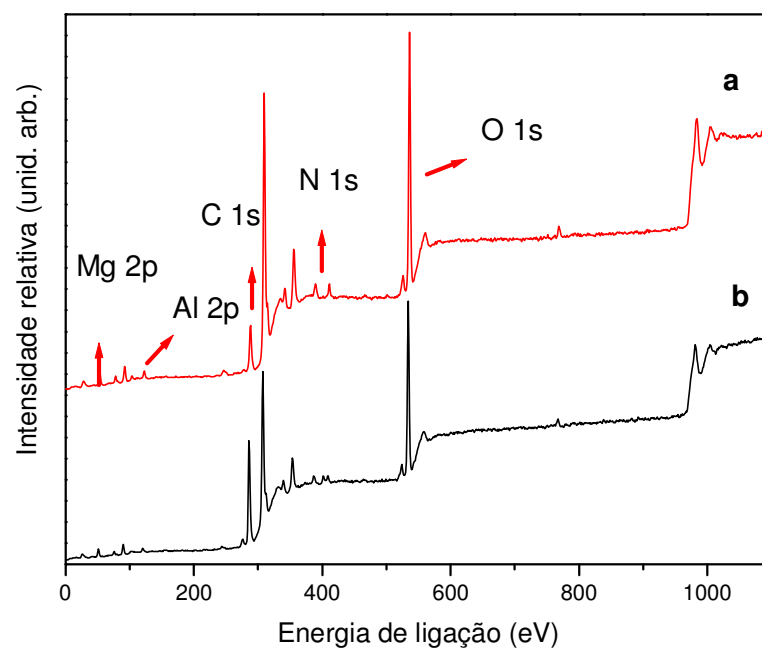


Figura 32: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) de baixa resolução do HDL2 antes e após o processo de interação com a trietanolamina. (a) HDLTRI e (b) HDL2.

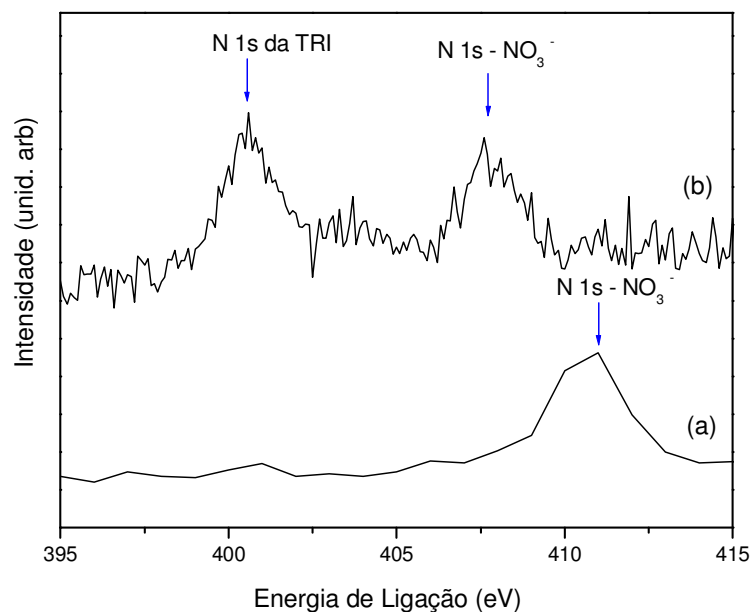


Figura 33: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) de alta resolução do HDL2 antes e após o processo de interação com a trietanolamina. (a) HDL2 e (b) HDLTRI.

Além disso, o espectro para o N, mostra a presença de nitrogênios distintos (Figura 33), sendo um referente ao NO_3^- em 408 eV [101] e o outro referente ao N presente no modificador, além da presença do C_{1s} após a intercalação da trietanolamina. Através da técnica de XPS é possível estabelecer a relação atômica entre os componentes presentes na superfície. A partir desta relação, observa-se um decréscimo na relação atômica do Al/N em comparação com a relação atômica obtida para o sólido HDL2, que é associado ao aumento na concentração de nitrogênio após o processo de modificação química. Além disso, através da relação atômica é possível estabelecer, uma composição superficial aproximada, quando o sólido HDL encontra-se sem o agente modificador a composição superficial para o Al e N é de aproximadamente 56% para o Al e 43% para o N. Já quando, a TEA está presente a composição superficial para esses elementos é de 47% para o Al e 52% para o N.

O mesmo comportamento foi observado na análise por EDX, um aumento na concentração de nitrogênio e carbono, como era esperado e observado pela análise de XPS. A composição química do sólido determinada por EDX é mostrada na Tabela 7.

Tabela 7: Composição química obtida por EDX para o HDLTRI

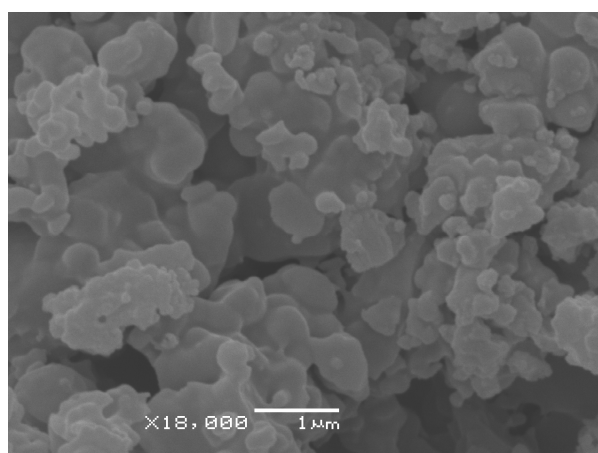
% Atômica	HDL2	% Erro	HDLTRI	% Erro
C	15,54	+/- 0,44	30,57	+/- 0,56
N	8,24	+/- 0,71	10,33	+/- 1,43
O	63,21	+/- 0,46	53,34	+/- 0,53
Mg	9,81	+/- 0,06	4,46	+/- 0,04
Al	3,2	+/- 0,03	1,29	+/- 0,02

A concentração de trietanolamina intercalada estimada por cálculos aproximados pela análise de EDX foi de $4,92 \times 10^{-2}$ de TEA por massa (g) de HDL, o que representa uma troca de aproximadamente 42% dos ânions nitratos intercalados.

4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Os HDL modificados obtidos foram analisados por microscopia eletrônica varredura quando possível. Propriedades estruturais, tais como morfologia, área superficial, porosidade e tamanho de partículas são extremamente importantes para caracterização dos HDL. Geralmente quando o sólido de HDL é predominantemente composto por íons intercalantes inorgânicos, as imagens de SEM apresentam partículas achatadas na forma de hexágonos, aglomeradas, numa forma que muitos autores denominam como “rosa de areia”. Já quando o HDL é formado pela intercalação de ânions orgânicos observa-se a formação de partículas esféricas [108].

Os HDL não apresentam cristais hexagonais, o que já era esperado, visto que foram modificados com ânions orgânicos. Observa-se na Figura 34 que as partículas tendem a formar aglomerados diferente da imagem obtida para o HDL contendo ânions nitrato intercalados (Figura 12).

**Figura 34:** Imagem de SEM para o sólido HDLTRI.

4.6. Imobilização das ferroporfirinas nos suportes

Nos processos de imobilização de metaloporfirinas em HDL, observa-se que a modificação do suporte em geral levou a uma maior porcentagem de imobilização e consequentemente uma maior concentração de ferroporfirina no suporte, conforme é mostrado na Tabela 6, independente de qual das três ferroporfirinas foi usada neste trabalho (Figura 5). Observa-se também que a ferroporfirina aniônica [Fe(TDFSPP)] (porfirina número 3 da Figura 5) apresentou a maior porcentagem de imobilização, conforme já era esperado, devido a presença de cargas na estrutura do ligante deste complexo que podem interagir mais facilmente com as lamelas dos HDL carregadas positivamente.

Para as ferroporfirinas neutras [Fe(TDFPP)] e [Fe(TPFPP)] (porfirina número 1 e 5 da Figura 2) esperava-se pouca ou nenhuma interação com as lamelas do HDL. Além disso, caso houvesse alguma retenção do complexo no suporte, com o processo de lavagem dos sólidos, eles fossem eliminados. No entanto não foi o que ocorreu e mesmo as ferroporfirinas neutras ficaram retidas fortemente no suporte modificado, não sendo lixiviadas mesmo após processo de lavagem.

O modo de imobilização destes complexos neutros no suporte não é completamente entendido. Interações entre a nuvem π -conjugada eletrônica dos anéis macrocíclicos e a estrutura altamente hidroxilada da lamela de HDL não podem ser descartadas, bem como algum tipo de interação entre o agente modificador da lamela e as ferroporfirinas. Somado a estas duas possibilidades não se pode desconsiderar também que as porfirinas neutras estejam aprisionadas entre a estrutura aleatória de “castelo de cartas” que as lamelas de HDL podem adquirir durante o processo de agitação magnética. Estas propostas ainda estão sob investigação. A Tabela 8 ilustra os resultados de porcentagem de imobilização de complexos no suporte bem como a carga (loading) resultante do processo de imobilização para todos os sólidos obtidos neste trabalho.

Tabela 8: Concentração das ferroporfirinas nos suportes.

Sólido	Porcentagem de imobilização/%^a	Loading (concentração de ferroporfirina no suporte)/ mol g⁻¹
FeTPFPP-HDL	17,4	$3,2 \times 10^{-6}$
FeTPFPP-HDLA	14,6	$2,7 \times 10^{-6}$
FeTPFPP-HDLF	44,3	$8,5 \times 10^{-6}$
FeTPFPP-HDLAF	34,5	$6,6 \times 10^{-6}$
FeTPFPP-HDLTRI	54,0	$1,0 \times 10^{-5}$
FeTDFPP-HDL	7,20	$7,7 \times 10^{-7}$
FeTDFPP-HDLA	35,5	$3,8 \times 10^{-6}$
FeTDFPP-HDLF	23,0	$2,7 \times 10^{-6}$
FeTDFPP-HDLAF	17,7	$1,8 \times 10^{-6}$
FeTDFPP-HDLTRI	32,7	$3,9 \times 10^{-6}$
FeTDFSPP-HDL	65,2	$1,5 \times 10^{-5}$
FeTDFSPP-HDLA	65,8	$1,5 \times 10^{-5}$
FeTDFSPP-HDLF	100	$7,4 \times 10^{-5}$
FeTDFSPP-HDLAF	84,0	$4,3 \times 10^{-5}$
FeTDFSPP-HDLTRI	73,0	$3,4 \times 10^{-5}$

^a Porcentagem de sólido de complexo usado no processo de imobilização que efetivamente ficou retido no sólido suporte após os processo de lavagem. Cálculo baseado nas análises de UV-Vis dos sobrenadantes de lavagem.

4.6.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR não foi conclusiva para caracterizar a presença das ferroporfirinas no suporte. A Figura 35 apresenta os espectros obtidos dos sólidos preparados pela imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] nos diferentes suportes.

Nos espectros de FTIR observam-se as bandas características dos suportes, já discutido anteriormente (4.4). As bandas características das ferroporfirinas (FePor) (região de 3500 cm^{-1} , estiramento N-H; região de 1400 cm^{-1} , estiramento C-N e região de 600 cm^{-1} , deformação C-H) não são observadas devido à baixa concentração dos complexos sólido ou devido a alta intensidade das bandas do sólido suporte em comparação com as da ferroporfirina (loading da ordem de 10^{-5} mol de FePor/g de suporte). Para comparação na Figura 36 são novamente apresentados os espectros obtidos para os diferentes suportes.

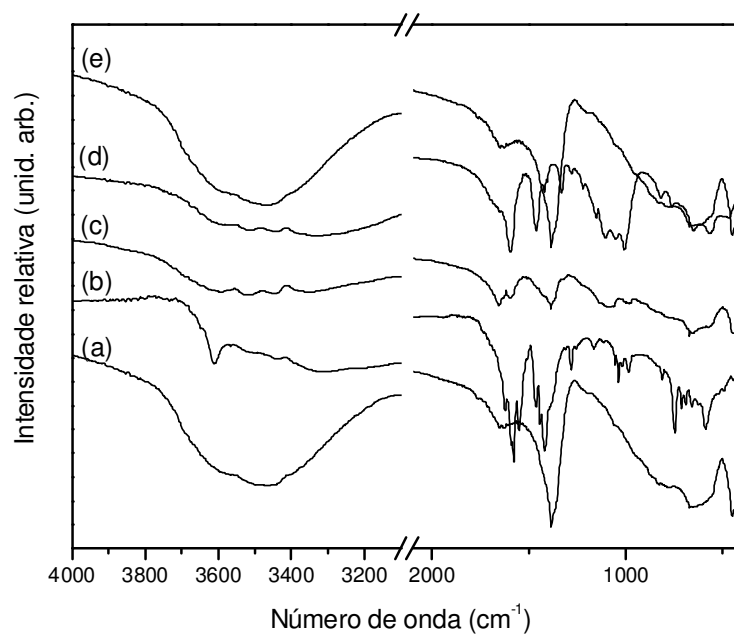


Figura 35: Espectros FTIR dos sólidos obtidos após processo de imobilização da ferroporfirina em diferentes sólidos de HDL. (a) FeTDFSPP-HDL, (b) FeTDFSPP-HDLA, (c) FeTDFSPP-HDLF, (d) FeTDFSPP-HDLAF e (e) FeTDFSPP-HDLTRI.

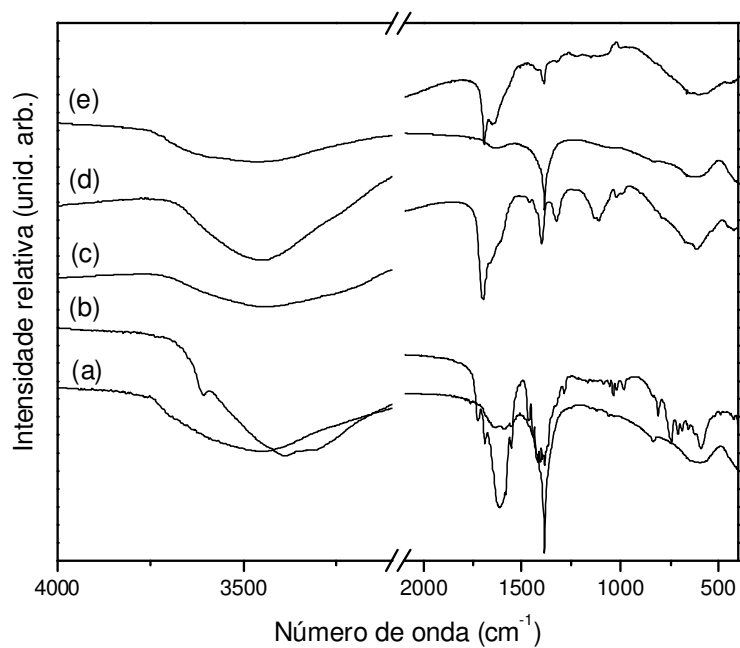


Figura 36: Espectros FTIR dos suportes. (a) HDL, (b) HDLA, (c) HDLF, (d) HDLAF e (e) HDLTRI.

4.6.2. Difractometria de raios X

O acompanhamento dos processos de intercalação de diferentes compostos em sólidos lamelares pode ser feito através da técnica de difratometria de raios X, visto que a partir dos valores obtidos para as distâncias basais antes e após o processo de imobilização, pode-se, algumas vezes, inferir sobre os modos de imobilização [50,109]

Os difratogramas obtidos apresentam os picos de difração característicos do suporte, similares aos difratogramas observados antes do processo de imobilização (Figura 28). Para alguns casos observa-se que após o processo de imobilização ocorre uma reestruturação do sistema lamelar visto que se observam os picos de difração característicos do HDL, ao invés de um halo amorfo entre 20 e 40 (2θ), os quais alguns HDL apresentaram após os processos de tentativas de funcionalização. Tal observação sugere que durante os processos de imobilização as espécies previamente colocadas nos HDL nos processos de imobilização por troca iônica/funcionalização podem ter sido lixiviadas do HDL.

As ferroporfirinas imobilizadas no HDL1 (Figura 37) apresentam um difratograma de raios X similar ao obtido para o suporte, evidenciando que a imobilização não ocorre por intercalação da ferroporfirina [50].

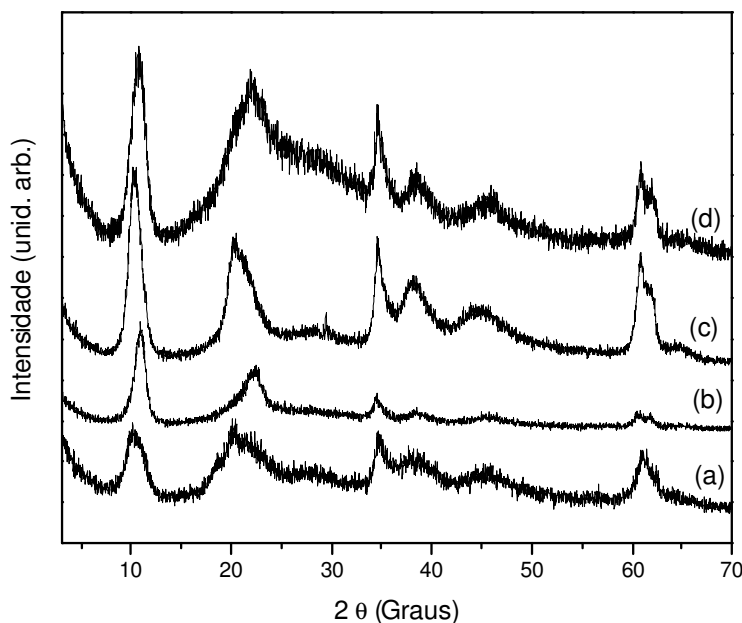


Figura 37: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas. (a) HDL1, (b) FeTPFPP-HDL1, (c) FeTDFPP-HDL1 e (d) FeTDFSFP-HDL1.

O mesmo comportamento observado para as ferroporfirinas imobilizadas no HDL1, é observado para a ferroporfirina [Fe(TDFPP)] imobilizada no suporte HDLA

(Figura 38). No entanto, quando as ferroporfirinas [Fe(TPFPP)] e [Fe(TDFSPP)] foram imobilizadas no HDLA observa-se o aparecimento de um pico na região de 10° (2θ) que resulta numa distância basal de aproximadamente $7,5 \text{ \AA}$ (pico indicado pela seta), que pode caracterizar a presença de íons carbonatos intercalados.

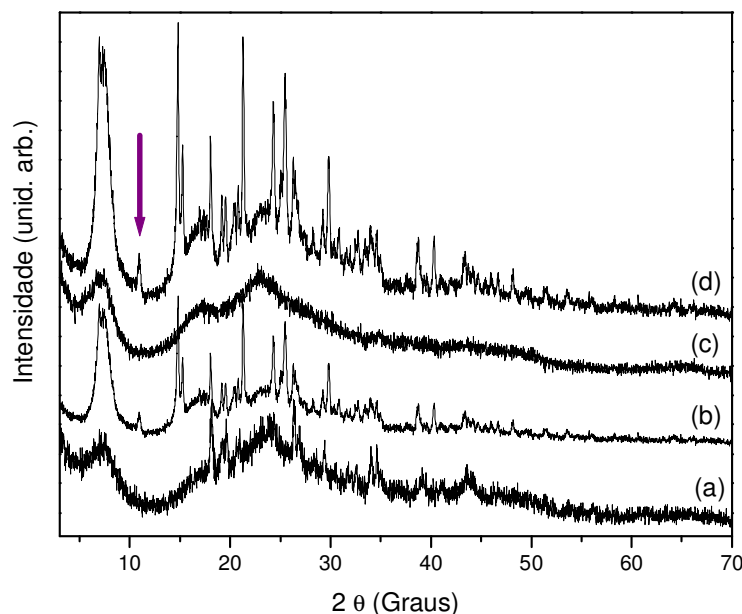


Figura 38: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas. (a) HDLA, (b) FeTPFPP-HDLA, (c) FeTDFPP-HDLA e (d) FeTDFSPP-HDLA.

Para a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)], imobilizada no HDL2 previamente modificados com o ânion glifosato (HDLF) observou-se um pico $12,12^\circ$ valores de 2θ (indicado pela seta vermelha) referente ao carbonato intercalado (Figura 39d). Para as demais ferroporfirinas observou-se somente a distância basal (calculada a partir do pico de difração correspondente, indicado pela seta preta referente ao ânion glifosato). Portanto, os difratogramas de raios X (Figura 39) sugerem que os processos de imobilização não resultaram em sólidos contendo ferroporfirinas intercaladas com HDLF.

Caso houvesse a intercalação de complexos entre as lamelas dos HDL esperaria-se uma expansão da distancia basal visto que as distâncias esperadas para as ferroporfirinas aniônicas com grupamento sulfonatos intercaladas são da ordem de 22 \AA [72,110]. No entanto, nenhum pico na região de $3-5^\circ$ (valores de 2θ) foi encontrado nos difratogramas b, c e d da Figura 39, que fosse atribuído a esta distância basal e que pudessem confirmar ferroporfirinas intercaladas nos sólidos de HDL.

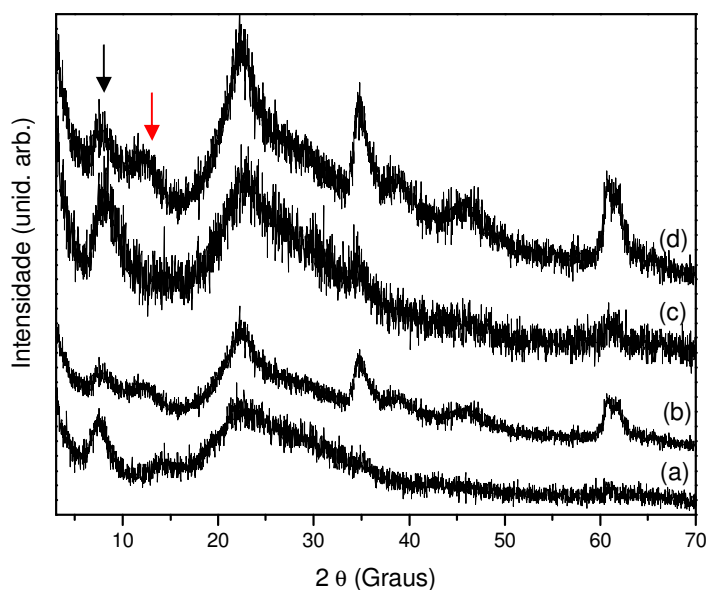


Figura 39: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas no sólido de HDL denominado HDLF. (a) HDLF, (b) FeTPFPP-HDLF, (c) FeTDFPP-HDLF e (d) FeTDFSFP-HDLF.

No processo de imobilização das ferroporfirinas no sólido HDLAF comportamento similar foi observado. Para o sólido FeTDFPP-HDLAF (Figura 40) os picos observados sugerem uma diminuição no espaçamento basal de aproximadamente 10 Å do HDL antes do processo de imobilização para 7,5 Å (obtido através do pico indicado pela seta vermelha) o que pode indicar a presença de íons carbonatos intercalados, ou ainda de uma re-estruturação do ânion do ácido no espaço interlamelar que pode ter sido causado pelo aquecimento utilizado no processo de imobilização. Observação semelhante pode ser feita para o sólido FeTPFPP-HDLAF que apresentou uma distância basal de 7,4 Å (referente ao pico a 11,90 graus valores de 2θ) e uma outra de 11,01 Å (referente ao pico a 8,14 graus valores de 2θ , indicado pela seta preta), isso fortemente pode indicar a presença de uma mistura do ânion do ácido fosfonoacético ligadas de modos diferentes, ou ainda do ânion do ácido coexistindo com ânions carbonato.

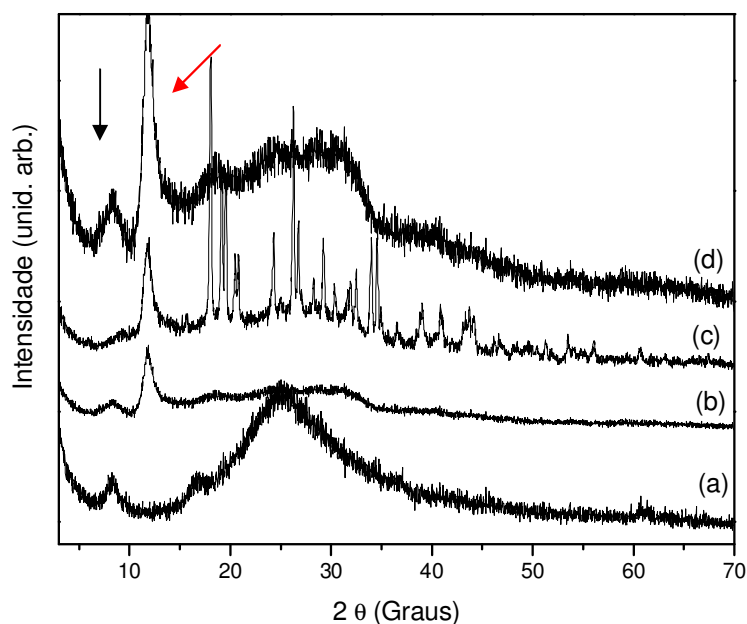


Figura 40: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas. (a) HDLAF, (b) FeTPFPP-HDLAF, (c) FeTDFPP-HDLAF e (d) FeTDFSFP-HDLAF.

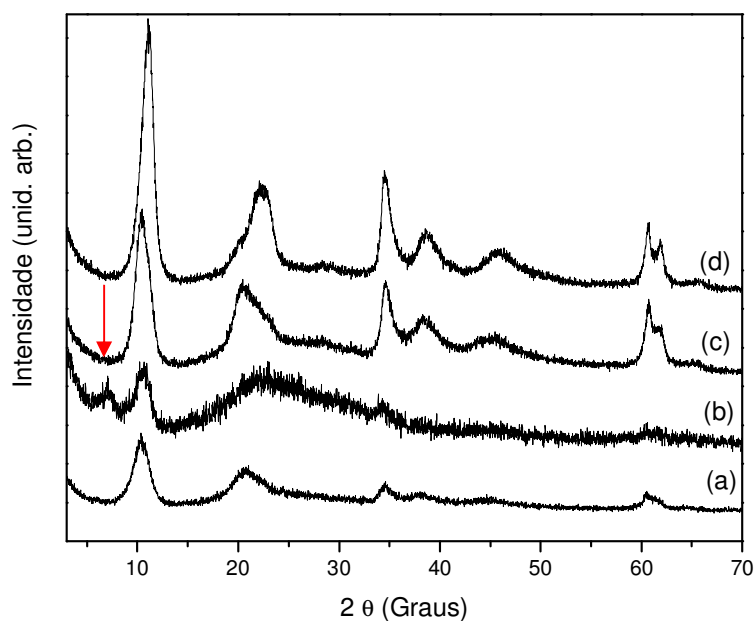


Figura 41: XRD dos sólidos obtidos após imobilização das ferroporfirinas no HDLTTRI. (a) HDLTTRI, (b) FeTPFPP-HDLTRI, (c) FeTDFPP-HDLTRI e (d) FeTDFSFP-HDLTRI.

Por fim, para as ferroporfirinas imobilizadas no sólido HDLTTRI, observa-se um comportamento similar para as ferroporfirinas [Fe(TDFPP)] e [Fe(TDFSPP)], ao observado para as ferroporfirinas imobilizadas no HDL1. No entanto, para o sólido FeTPFPP-HDLTRI em particular (Figura 41b), observou-se, após a imobilização, o aparecimento de um pico de difração em 7,10 graus (2θ) (pico indicado pela seta

vermelha) que resulta numa distância basal de 12,45 Å. A presença deste pico sugere que para este sólido resultante da imobilização, a ferroporfirina pode estar intercalada também entre as lamelas do suporte previamente modificado com trietanolamina.

Para este sólido (HDLTRI) que apresentou este indicio de intercalação da ferroporfirina (FeTPFP-HDLTRI), realizou-se também uma análise de XPS (Figura 42). Os resultados confirmam a presença da ferroporfirina no suporte HDLTRI visto que se observaram mudanças no espectro de carbono detectada pelo aumento na concentração de carbono e mudança na relação atômica entre Al/N. No entanto por esta técnica não foi possível detectar a presença de ferro, visto estar abaixo do limite de detecção.

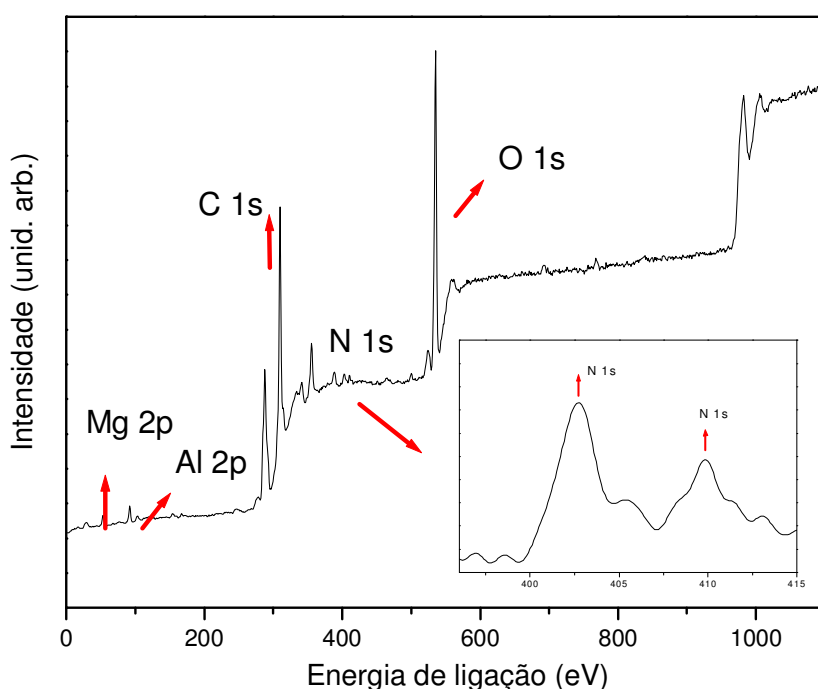


Figura 42: XPS do sólido obtido da imobilização da ferroporfirina [Fe(TPFPP)] no HDLTRI, sólido denominado FeTPFP-HDLTRI.

Para todos os demais sólidos obtidos do processo de imobilização, os resultados de difração de raios X fortemente sugerem que as ferroporfirinas estão imobilizadas nos suportes (HDL1, HDLA, HDLAF e HDLTRI) através de interações eletrostáticas, como por exemplo, através de interações entre a nuvem π -conjugada eletrônica dos anéis macrocíclicos e as hidroxilas presentes no anel, ou ainda através de uma interação com os grupamentos presentes na estrutura dos modificadores.

4.6.3 Espectroscopia UV-Vis

A presença das ferro(III) porfirinas nos sólidos FePor/HDL foram confirmadas pela espectroscopia no UV-Vis (emulsão dos sólidos em óleo nujol) , onde se observam as bandas Soret típicas de cada ferroporfirina nas amostras analisadas (416 nm para a [Fe(TDFPP)], 418 nm para a [Fe(TPFPP)] e 418 nm para a [Fe(TDFSPP)] (Figura 43)).

Quando os espectros das ferroporfirinas imobilizadas são comparadas com os espectros registrados das ferroporfirinas não imobilizadas (também adquiridos em emulsão dos sólidos de ferroporfirinas em óleo nujol, 408 nm para a [Fe(TDFPP)], 412 nm para a [Fe(TDFSPP)] e 410 nm para a [Fe(TPFPP)]) observa-se que as ferroporfirinas quando imobilizadas mostram deslocamentos da sua banda Soret. Este mesmo comportamento já foi observado em outros trabalhos de imobilização de ferroporfirinas [40,50]. Tais deslocamentos podem ser resultado da ação do confinamento das ferroporfirinas no suporte que pode causar distorções na estrutura do complexo [79], ou ainda das interações entre a ferroporfirina e a superfície do suporte, que pode ocasionar impedimentos estéricos quando a ferroporfirina é imobilizada.

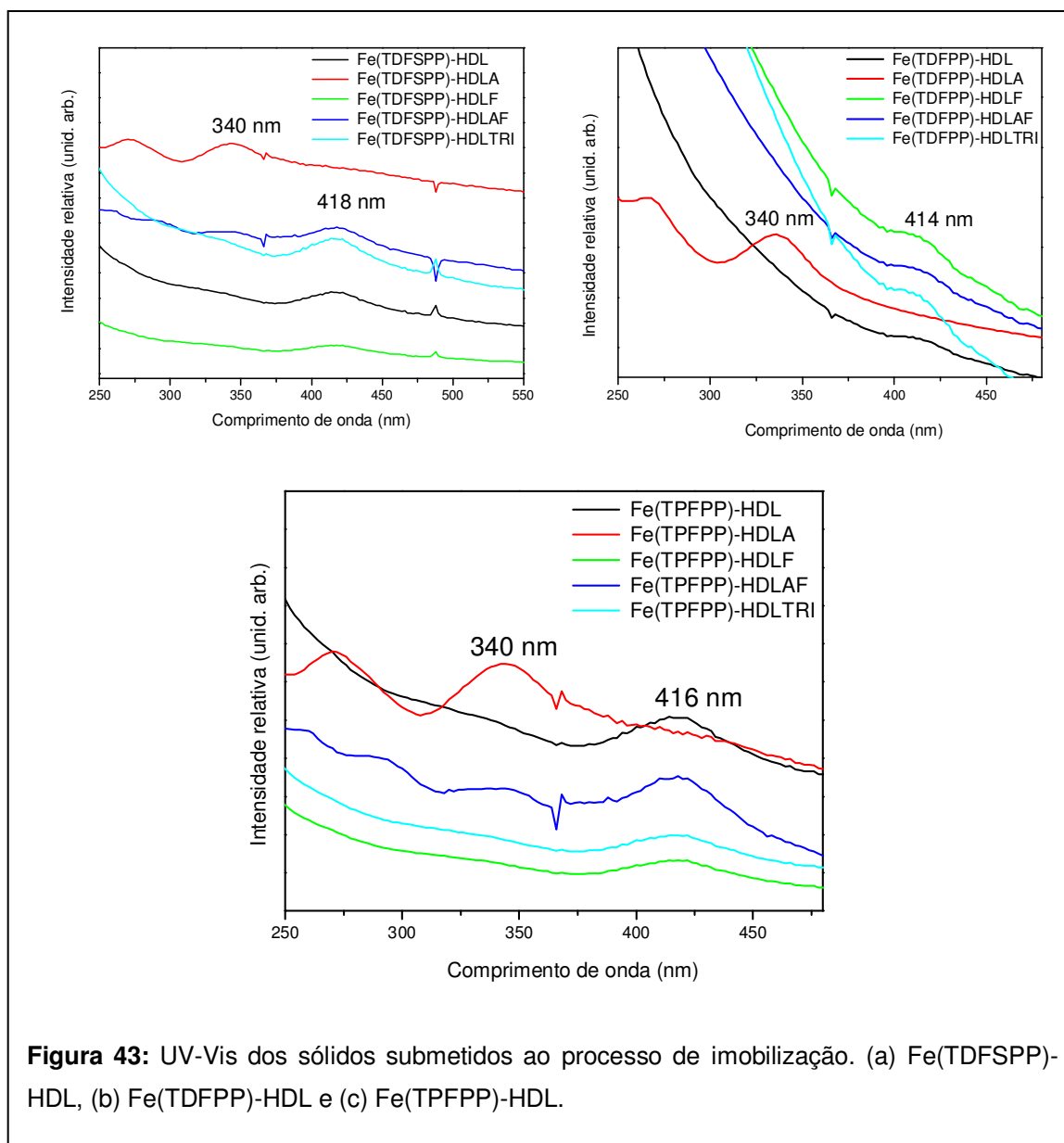
As distorções estruturais do anel porfirínico causadas pelo processo de imobilização em um suporte rígido tendem a causar deslocamentos nas bandas do espectro eletrônico para regiões de maior comprimento de onda. Isto também pode ser um indicativo da imobilização superficial, como já esperado, de acordo com a difratometria de raios X.

No espectro das metaloporfirinas, dois tipos de interação devem ser levados em conta: a interação do metal com os grupos ligantes do suporte (hidroxilas), e a interação do anel porfirínico com o suporte através de suas interações de carga ou ainda através da interação de nuvem π -eletrônica (forças fracas). Quando o processo de imobilização ocorre seja ele por qual modo for, isso leva a uma modificação do ambiente eletrônico do ligante, alterando assim a sua interação com o íon ferro central.

As porfirinas de modo geral podem se apresentar numa forma planar ou em uma conformação não planar (distorcida em maior ou menor grau). Esta distorção está diretamente relacionada [97] ao arranjo das insaturações deste anel, podendo com isso afetar a simetria do anel porfirínico. Um outro fator é a inserção de impedimentos estéricos na forma de grupos substituintes, que podem estabilizar o estado eletrônico distorcido. Na porfirina distorcida o orbital d_{xy} do metal está em contato direto com os orbitais p_z do ligante macrocíclico, tendo um contato com o anel muito mais forte do que na conformação planar [84].

O processo de imobilização causa assim uma maior distorção do anel porfirínico e o orbital a_{2u} da porfirina (orbital HOMO), aproxima-se do orbital e_g (orbital LUMO) [97]. A distorção leva a uma diminuição de energia total e conseqüentemente a banda é deslocada para o vermelho.

O estudo de sistemas distorcidos com diversos centros metálicos, a partir da observação dos potenciais de redução, mostraram que quanto mais distorcido o anel maior o deslocamento para o vermelho [33].



Durante o processo de imobilização, para a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] foi observado um deslocamento da banda Soret para maiores comprimentos de onda, podendo indicar que o anel porfirínico está sujeito a uma grande distorção quando

imobilizado, conforme pode ser observado na Figura 43 (a). Esse deslocamento é associado à desestabilização dos orbitais de fronteira *homo* em relação ao *lumo* em sistemas distorcidos [110]. Durante o processo de imobilização pode ocorrer um processo de distorção do anel porfirínico. Isto pode ser causado pela interação do metal com os grupos ligantes na superfície do suporte ou ainda pelas interações de carga.

Realizou-se também o espectro do sólido obtido na ausência das ferroporfirinas, nenhuma banda na região de 400 nm foi observada.

4.6.4. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A técnica de EPR foi utilizada para caracterização das ferroporfirinas imobilizadas nos sólidos, quanto ao estado de oxidação do ferro, estado de spin e possíveis distorções do anel porfirínico devido à imobilização.

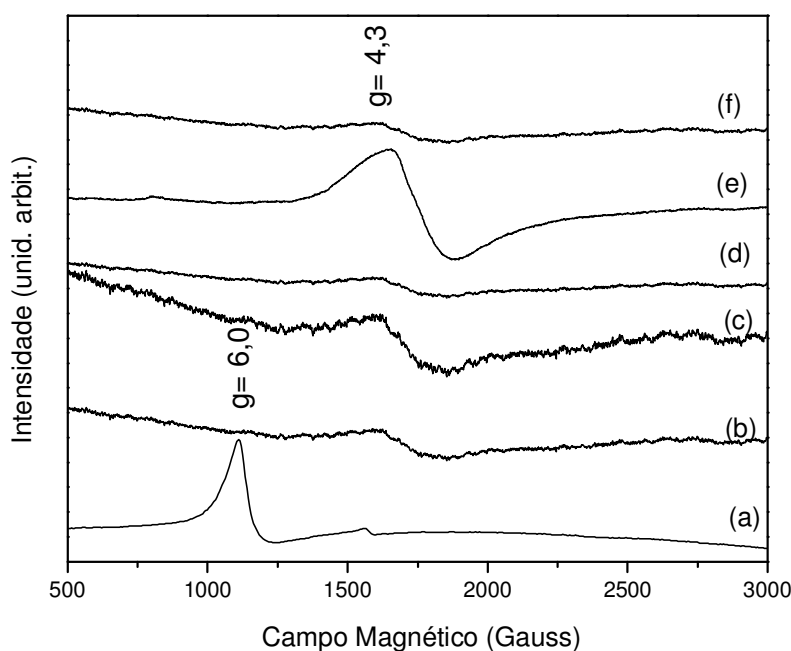


Figura 44: Espectros de EPR para os sólidos obtidos na imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] em diferentes suportes: (a) [Fe(TDFSPP)], (b) FeTDFSPP-HDL, (c) FeTDFSPP-HDLA, (d) FeTDFSPP-HDLF, (e) FeTDFSPP-HDLAF e (f) FeTDFSPP-HDLTRI.

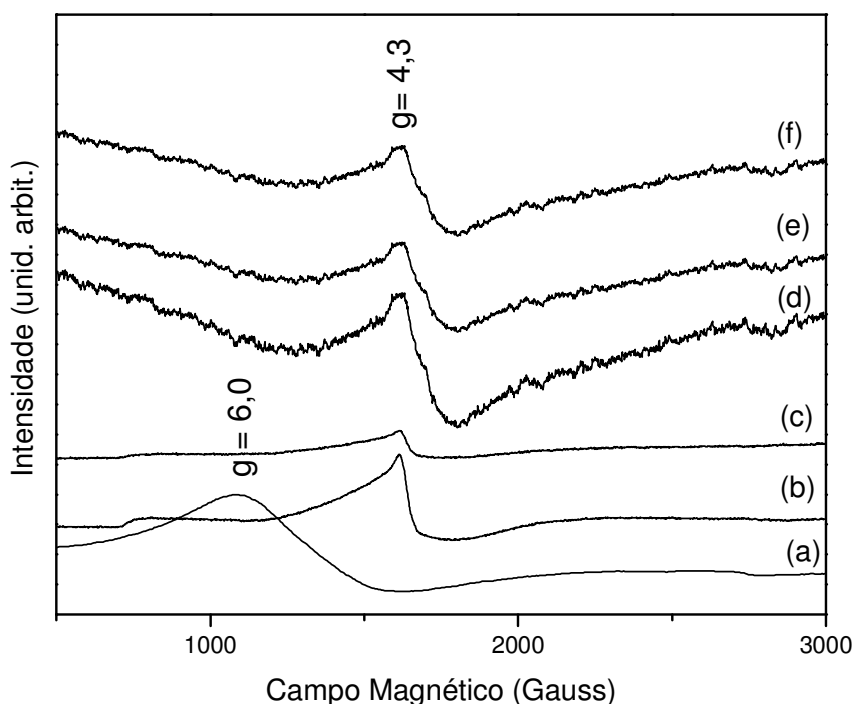


Figura 45: Espectros de EPR para os sólidos obtidos na imobilização da ferroporfirina [Fe(TDFPP)] em diferentes suportes: (a) [Fe(TDFPP)], (b) FeTDFPP-HDL, (c) FeTDFPP-HDLA, (d) FeTDFPP-HDLF, (e) FeTDFPP-HDLAF e (f) FeTDFPP-HDLTRI.

As ferroporfirinas em solução ou sólidas a temperatura ambiente ou baixa temperatura apresentam tipicamente o sinal característico de Fe (III) spin alto $S=5/2$ em simetria axial (g na região de $g_{\parallel}=6,0$ e $g_{\perp}=2,0$). Os espectros de EPR dos sólidos obtidos nos processo de imobilização aqui descritos mostram a presença das ferroporfirinas [Fe(TDFSPP)], [Fe(TDFPP)] ou [Fe(TPFPP)]. Esta presença é caracterizada pela observação do sinal característico da presença de Fe (III) spin alto em simetria rômica ($g=4,3$). Exceção é observado para o sólido Fe(TPFPP)-HDLA (Figura 46) que apresenta tanto o sinal em simetria rômica como axial, no entanto a intensidade do sinal do $g=4,3$ é maior.

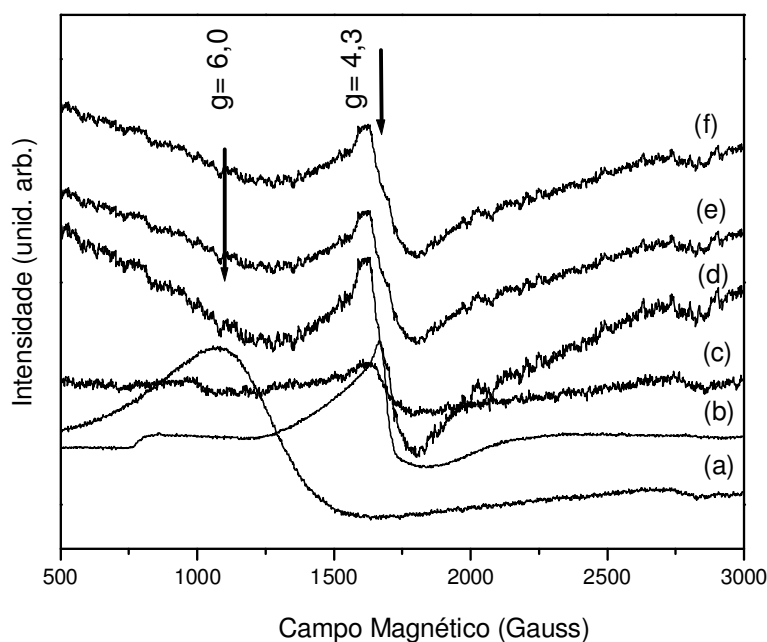


Figura 46: Espectros de EPR para os sólidos obtidos na imobilização da ferroporfirina [Fe(TPFPP)] em diferentes suportes: (a) [Fe(TPFPP)], (b) FeTPFPP-HDL, (c) FeTPFPP-HDLA, (d) FeTPFPP-HDLF, (e) FeTPFPP-HDLAF e (f) FeTPFPP-HDLTRI.

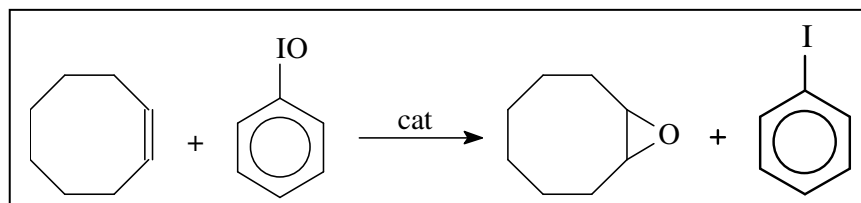
Os resultados de EPR mostram que para todas as ferroporfirinas o processo de imobilização causa uma distorção rômbrica da quase totalidade dos anéis porfirínicos usados no processo. Tal distorção pode ser associada à necessidade das estruturas das ferroporfirinas se acomodarem o mais proximamente possível na lamela a fim de maximizar as interações de carga. [49].

4.7. Investigação da atividade catalítica

Foram feitas algumas reações preliminares com alguns dos sólidos obtidos nos processos de imobilização das ferroporfirinas. As condições de reação utilizadas foram as que têm apresentado melhores resultados catalíticos para estudos iniciais, adotadas em nosso grupo de pesquisa. No entanto não podem ainda ser consideradas condições ideais para os sistemas aqui investigados visto que não foram exploradas, neste estudo, as influências de diferentes condições experimentais nos rendimentos catalíticos. No entanto, tal estudo é válido no sentido de verificar se os sólidos preparados apresentam atividade catalítica frente a reações de oxidação.

4.7.1. Oxidação do Cicloocteno

O primeiro substrato utilizado nas reações de oxidação foi o cicloocteno. O cicloocteno é um substrato de fácil oxidação que leva a produção de um único produto (Equação 4.7.1), uma vez que a estabilidade do radical formado para o epóxido é mais estável, levando a formação do ciclooctenóxido, quando reações catalíticas com metaloporfirinas estão envolvidas [110,111].



Equação 4.7.1: Representação esquemática da oxidação do cicloocteno.

Por se tratar de um substrato de fácil oxidação, visto que para a clivagem de uma ligação C-H em sistemas contendo duplas ligações, uma menor energia é necessária, ou seja, as ligações envolvidas são mais fracas do que para sistemas que contém ligações simples. Este substrato tem sido utilizado nos estudos iniciais para se verificar se um novo catalisador possui atividade catalítica em reações de oxidação. Por este motivo muitas vezes este substrato é chamado de diagnóstico.

A oxidação do cicloocteno (epoxidação) com iodosilbenzeno foi feita como um primeiro estudo para investigar a eficiência e a estabilidade de ferroporfirinas imobilizadas nos diferentes suportes.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos na epoxidação do cicloocteno com diferentes catalisadores. As reações foram feitas em meio homogêneo e heterogêneo para fins de comparação.

Observa-se que em meio homogêneo (onde a ferroporfirina está em solução) a ferroporfirina que apresenta melhor eficiência catalítica é a [Fe(TPFPP)] (reação 1). A [Fe(TDFSPP)] (reação 13) não apresentou total solubilidade no solvente da reação, sendo este fator um dos responsáveis pelo menor rendimento observado para este complexo.

Tabela 9: Resultados obtidos nas reações de epoxidação do cicloocteno catalisadas pelas FePor [Fe(TPFPP)], [Fe(TDFPP)] e [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea) ^a.

Sólido ^a	Reação n°	Epóxido/ (%)
FeTPFPP	1	76,0
FeTPFPP-HDL	2	66,0
FeTPFPP-HDLA	3	46,6
FeTPFPP-HDLF	4	16,7
FeTPFPP-HDLAF	5	53,4
FeTPFPP-HDLTRI	6	96,8
FeTDFPP	7	65,0
FeTDFPP-HDL	8	60,4
FeTDFPP-HDLA	9	29,1
FeTDFPP-HDLF	10	37,2
FeTDFPP-HDLAF	11	50,0
FeTDFPP-HDLTRI	12	10,3
FeTDFSPP	13	55,0
FeTDFSPP-HDL	14	31,9
FeTDFSPP-HDLA	15	46,6
FeTDFSPP-HDLF	16	54,6
FeTDFSPP-HDLAF	17	79,7
FeTDFSPP-HDLTRI	18	22,5
HDL	19	10,5
HDLA	20	9,8
HDLF	21	8,9
HDLAF	22	10,3
HDLTRI	23	10,2

^aproporção em quantidade de matéria de ferroporfirina/oxidante/substrato (1:50:5000 - mol). Tempo de reação: 1 h. O rendimento da reação foi calculado baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada na reação.

Observa-se que os resultados para epoxidação do cicloocteno, utilizando as ferroporfirinas imobilizadas (catálise heterogênea), em alguns casos foram superiores aos obtidos em meio homogêneo. No caso da [Fe(TPFPP)] imobilizada no HDLTRI (reação 6), o desempenho catalítico é melhorado quando comparado a catálise homogênea (reação 1).

O conjunto destes resultados mostra que a imobilização destas ferroporfirinas nos HDL modificados não causou nenhum efeito de bloqueio, por exemplo, que pudesse afetar os sítios catalíticos impossibilitando a reação catalítica. Mesma observação pode ser feita para a [Fe(TDFSPP)] imobilizada no HDLAF (reação 17). Para os demais sólidos estudados aqui (reações 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16 e 18) observa-se uma diminuição ou resultado semelhante no rendimento das reações quando comparado com os obtidos em meio homogêneo, o que pode sugerir que o processo de imobilização pode ter causado algum tipo de impedimento aos sítios ativos da ferroporfirina.

Esse abaixamento nos rendimentos para algumas ferroporfirinas imobilizadas além de sugerir um bloqueio ao acesso dos reagentes ao sítio catalítico pode também sugerir que a própria espécie catalítica ativa não está sendo formada devido à dificuldade de acesso do próprio iodosilbenzeno ao metal da porfirina.

Metaloporfirinas contendo ligantes volumosos ou eletronegativos nas posições *orto* dos *meso* substituintes do anel porfirínico (Figura 5), apresentam os melhores resultados nas reações de catálise [113]. Este resultado é atribuído ao efeito estérico e eletrônico exercido por estes ligantes, aumentando o tempo de vida da espécie catalítica ativa (ligantes eletronegativos). Além disso, estes grupos também podem evitar a formação de espécies diméricas inativas (os ligantes volumosos) e também a destruição auto-oxidativa do anel porfirínico [22].

No caso das ferroporfirinas aqui utilizadas a diferença de substituintes na periferia do anel porfirínico pode estar causando diferentes modos de imobilização nos suportes aqui estudados.

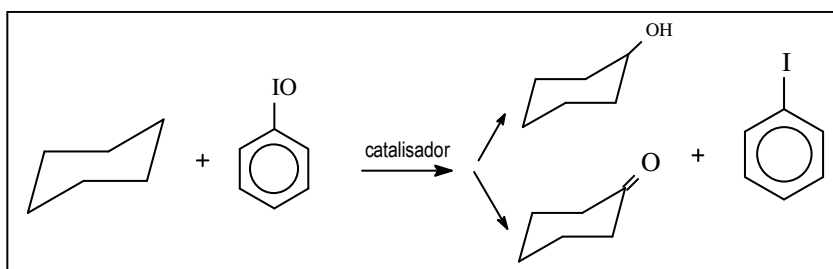
Reações controle (reações 19-23) também foram efetuadas, onde foram observados baixos rendimentos se comparado as reações utilizando os sólidos contendo ferroporfirinas imobilizadas, o que mostra que os rendimentos observados são provenientes das ferroporfirinas presentes.

4.7.2. Oxidação do Cicloexano

Como a maioria das ferroporfirinas imobilizadas mostrou eficiência catalítica (rendimento superior a 50%) quando utilizadas na epoxidação do cicloocteno, um outro substrato foi utilizado em reações de oxidação, o cicloexano (Tabela 10, 11 e 12), que por se tratar de um substrato cíclico saturado, é mais difícil de ser oxidado.

A utilização do cicloexano como substrato tem por objetivo a observação não só da eficiência catalítica dos compostos, mas também observar se existe seletividade

para algum produto, visto que, majoritariamente são passíveis de se formar nesta reação catalítica, o cicloexanol e a cicloexanona (equação 4.7.2.1).



Equação 4.7.2.1: Representação esquemática da oxidação do cicloexano.

A Tabela 10, 11 e 12 mostra os resultados obtidos na oxidação do cicloexano. Em meio homogêneo observa-se que o rendimento da [Fe(TDFSPP)] é bem inferior aos obtidos para as demais ferroporfirinas em catálise homogênea (reações 1 e 7). Isso pode ser associado a estrutura das ferroporfirinas como já discutido. A baixa solubilidade [Fe(TDFPP)] no meio de reação é outro fator determinante como já discutido anteriormente, uma vez que em meio homogêneo o rendimento é limitado pela solubilidade que favorece a formação da espécie $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{\bullet+}$ π -cátion radical (espécie cataliticamente ativa) [113].

Para a oxidação de um substrato pouco reativo como é o caso do cicloexano o fator solubilidade do catalisador é mais predominante na catálise homogênea se comparado a oxidação de um substrato mais energeticamente favorável como é o cicloocteno.

A formação da espécie intermediária $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{P}^{\bullet+}$ π -cátion radical ocorre com o acesso do oxidante ao centro de ferro. Essa espécie formada é cataliticamente ativa e é responsável pela reação de hidroxilação, através da abstração do próton desta espécie [112], formando majoritariamente o álcool que pode ser re-oxidado a cetona (Figura 47).

Tabela 10: Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela FePor [Fe(TPFPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea) ^a.

Sólido	Reação n ^o	ol /(%) ^b	ona /(%) ^b	ol/ona
FeTPFPP	1	51,0	2,0	25,5
FeTPFPP-HDL	2	7,5	3,6	2,1
FeTPFPP-HDLA	3	10,4	5,4	1,9
FeTPFPP-HDLF	4	1,3	-	-
FeTPFPP-HDLAF	5	8,6	4,5	1,9
FeTPFPP-HDLTRI	6	26,4	2,2	12,0

^aproporção em quantidade de matéria de ferroporfirina/oxidante/substrato (1:50:5000 - mol). Tempo de reação: 1 h. O rendimento da reação foi calculado baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada na reação. . ^bona - cicloexanona e ol = cicloexanol

Tabela 11: Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela FePor [Fe(TDFPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea) ^a.

Sólido	Reação n ^o	ol /(%) ^b	ona /(%) ^b	ol/ona
FeTDFPP	7	55,0	1,0	55,0
FeTDFPP-HDL	8	1,0	1,0	1,0
FeTDFPP-HDLA	9	29,6	2,0	14,8
FeTDFPP-HDLF	10	5,2	1,2	4,3
FeTDFPP-HDLAF	11	5,0	2,3	2,2
FeTDFPP-HDLTRI	12	3,0	3,0	3,0

^aproporção em quantidade de matéria de ferroporfirina/oxidante/substrato (1:50:5000 - mol). Tempo de reação: 1 h. O rendimento da reação foi calculado baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada na reação. . ^bona - cicloexanona e ol = cicloexanol

Pode ser observado na Tabela 10, 11 e 12 que dependendo da ferroporfirina imobilizada e do suporte utilizado, os rendimentos variam bem como a seletividade para um ou outro produto.

Quando a [Fe(TPFPP)] foi imobilizada nos suportes, por exemplo, observa-se em todo os casos seletividade para o álcool, e rendimentos inferiores aos obtidos em meio homogêneo. O catalisador FeTPFPP-HDLTRI por exemplo, apresentou um excelente rendimento (aproximadamente 30%).

Tabela 12: Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexano catalisadas pela FePor [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea) ^a.

Sólido	Reação n°	ol /(%) ^b	ona /(%) ^b	ol/ona
FeTDFSPP	13	16,0	1,0	16,0
FeTDFSPP-HDL	14	4,0	-	-
FeTDFSPP-HDLA	15	5,0	-	-
FeTDFSPP-HDLF	16	5,0	13,6	0,4
FeTDFSPP-HDLAF	17	1,5	20,5	0,07
FeTDFSPP-HDLTRI	18	16,0	-	-

^aproporção em quantidade de matéria de ferroporfirina/oxidante/substrato (1:50:5000 - mol). Tempo de reação: 1 h. O rendimento da reação foi calculado baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada na reação. . ^bona - cicloexanona e ol = cicloexanol

Para a ferroporfirina [Fe(TDFPP)] imobilizada nos HDL observa-se o mesmo comportamento observado para os sólidos obtidos da imobilização da [Fe(TPFPP)], (seletividade para o álcool) e rendimentos inferiores aos obtidos em meio homogêneo. O catalisador FeTDFPP-HDLA (reação 9), por exemplo, apresentou um excelente rendimento (aproximadamente 29,6 % de cicloexanol).

Para a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] imobilizada, em alguns casos, observa-se seletividade para o álcool, com rendimentos inferiores (reações 14 e 15) ou próximos (reação 18) aos obtidos em meio homogêneo.

Quando os sólidos FeTDFSPP-HDLF e FeTDFSPP-HDLAF foram utilizados (reação 16 e 17) observou-se maior rendimento para a cetona.

Uma hipótese para explicar o maior rendimento de cetona nestas reações é a re-oxidação do álcool (indicado pela seta vermelha). Para que isso ocorra o álcool formado numa primeira oxidação do cicloexano deve permanecer aprisionado na vizinhança do catalisador com concentração tal que passe a competir com o substrato cicloexano. Para averiguar esta hipótese frequentemente analisam-se os resultados catalíticos obtidos em diferentes tempos de reação.

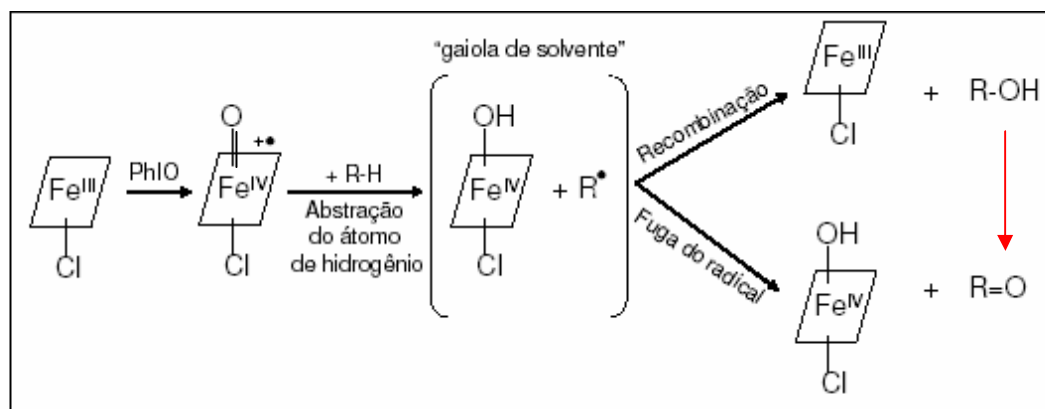


Figura 47: Mecanismo de hidroxilação do cicloexano utilizando ferroporfirinas [113].

Foram feitas reações catalíticas de oxidação de cicloexano usando o sólido FeTDFSPP-HDLF e FeTDFSPP-HDLAF em diferentes tempos de reação (Tabela 13). Observa-se que antes da primeira hora de reação, preferencialmente existe a formação de álcool (reações 1, 2, 3 e 4). Conforme o tempo de reação aumenta (reações 5, 7, 9 e 11, por exemplo), observa-se um aumento na formação de cetona.

Estes resultados sugerem que o álcool está sofrendo um processo de re-oxidação ao produto cetona. Após 1 hora de reação, observa-se um grande aumento na formação de álcool, e um pequeno aumento na formação de cetona. O aumento do tempo para 24 horas (reações 13 e 14) levou a um aumento nos rendimentos de produtos total, observando-se principalmente um grande aumento para a formação de álcool.

Para o sólido FeTDFFP-HDLF observa-se que o aumento do tempo levou a um favorecimento para a formação do álcool maior que a observada para o sólido FeTDFSPP-HDLAF, sendo mais seletivo para o álcool, quando comparado com o rendimento obtido para cetona (reação 13). Estes resultados mostram que uma alternativa encontrada para controlar a seletividade das reações catalisadas por estes sistemas é controlar o tempo de reação.

Esta re-oxidação de álcool a cetona observada para este sólido pode indicar diferentes ambientes em torno da ferroporfirina causados pela presença dos modificadores do HDL. Embora o HDL não seja um ambiente propício para os substratos apolares, provavelmente a grande quantidade destes nas reações de catálise, garante sua presença próxima ao sítio ativo de catálise. No entanto, com a formação de álcool, a presença do ânion do glifosato ou do ácido fosfonoacético no HDL onde foi imobilizada a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] parece tornar o ambiente mais propício para uma maior retenção do cicloexanol. De fato, em trabalhos anteriores

realizados em nosso grupo, quando HDL sem modificadores tais como o HDL ZnAl, nunca foi observado esta re-oxidação do álcool [26,32] sugerindo que este efeito está sendo promovido pela presença de grupamentos fosfonatos como modificadores no HDL.

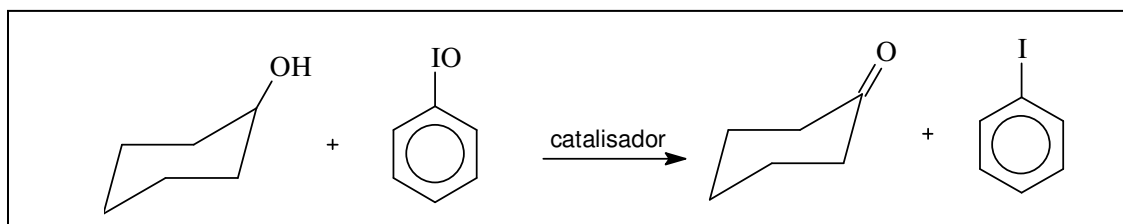
Tabela 13: Resultados obtidos nas reações (em diferentes tempos) de oxidação do cicloexano catalisadas por [Fe(TDFSPP)] imobilizada em diferentes suportes^a.

Sólido ^a	Reação n°	Tempo de reação /(min)	ol /(%) ^b	ona /(%) ^b
FeTDFSPP-HDLF	1	15	2,0	-
FeTDFSPP-HDLAF	2	15	3,3	-
FeTDFSPP-HDLF	3	30	4,0	1,2
FeTDFSPP-HDLAF	4	30	3,5	2,0
FeTDFSPP-HDLF	5	45	4,0	6,0
FeTDFSPP-HDLAF	6	45	5,0	8,2
FeTDFSPP-HDLF	7	60	5,0	13,6
FeTDFSPP-HDLAF	8	60	1,5	20,5
FeTDFSPP-HDLF	9	180	10,8	17,9
FeTDFSPP-HDLAF	10	180	9,9	21,8
FeTDFSPP-HDLF	11	360	19,0	18,0
FeTDFSPP-HDLAF	12	360	8,0	22,0
FeTDFSPP-HDLF	13	1440	30,4	24,0
FeTDFSPP-HDLAF	14	1440	24,4	27,6

^aproporção em quantidade de matéria de ferroporfirina/oxidante/substrato (1:50:5000 - mol). Tempo de reação: 1 h. O rendimento da reação foi calculado baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada na reação. ^bona - cicloexanona e ol = cicloexanol

Para as reações feitas na ausência do catalisador nenhuma formação significativa de produto foi observada, indicando que os rendimentos obtidos são provenientes da atividade catalítica das ferroporfirinas.

Uma outra investigação foi feita com o sólido FeTDFSPP-HDLAF, este sólido foi utilizado como catalisador na oxidação do cicloexanol como substrato (equação 4.7.2.2). Nesta reação é esperado que catalisadores que sejam seletivos para álcool apresentem baixos resultados na formação da cicloexanona. Por outro lado, quando catalisadores seletivos para a formação da cetona provenientes da oxidação do cicloexanol bons rendimentos são esperados na utilização de cicloexanol como substrato.



Equação 4.7.2.2: Representação esquemática da oxidação do cicloexanol.

Nesta investigação, para fins de comparação, utilizou-se um sólido que apresentou uma eficiência catalítica na hidroxilação do cicloexano para a formação do cicloexanol majoritariamente.

Tabela 14: Resultados obtidos nas reações de oxidação do cicloexanol utilizando diferentes catalisadores.

Sólido ^a	Reação n ^o	ona ^b /(%)
FeTDFSP- HDLAF	1	20,0
FeTPFPP- HDLTRI	2	3,5
HDLAF	3	-
HDLTRI	4	<1

^aproporção em quantidade de matéria de ferroporfirina/oxidante/substrato (1:50:5000 - mol). Tempo de reação: 1 h. O rendimento da reação foi calculado baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada na reação. ^bona – cicloexanona.

Como pode ser observado na Tabela 14 o sólido que apresentou melhor desempenho catalítico, foi o que apresentou seletividade na formação da cicloexanona, sugerindo, como já discutido anteriormente, que a cicloexanona formada é proveniente de uma re-oxidação do cicloexanol. Para o sólido FeTPFPP-HDLTRI (reação 2) um baixo rendimento de cetona foi observado.

O conjunto destes resultados obtidos sugere que a formação da cicloexanona é provenientes da oxidação de cicloexanol, quando cicloexano é utilizado como substrato.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados obtidos em processos de reciclagem para os sólidos que apresentaram melhor desempenho catalítico para cada ferroporfirina.

Tabela 15: Resultados obtidos nas reações oxidação do cicloexano catalisadas por catalisadores reutilizados.

Sólido^a	Reação n^o	ol /(%)^b	ona /(%)^b
FeTPFPP-HDLTRI	1	26,4	2,2
1 ^a RECICLAGEM	2	23,0	2,0
2 ^a RECICLAGEM	3	24,8	1,0
3 ^a RECICLAGEM	4	24,7	1,2
FeTDFPP-HDLA	5	29,6	2,0
1 ^a RECICLAGEM	6	20,0	-
2 ^a RECICLAGEM	7	19,0	-
3 ^a RECICLAGEM	8	19,5	-
FeTDFSPP-HDLTRI	9	16,0	-
1 ^a RECICLAGEM	10	13,4	-
2 ^a RECICLAGEM	11	13,6	-
3 ^a RECICLAGEM	12	14,4	-

^aproporção em quantidade de matéria de ferroporfirina/oxidante/substrato (1:50:5000 - mol). Tempo de reação: 1 h. O rendimento da reação foi calculado baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada na reação. . ^bona - cicloexanona e ol = cicloexanol. Os catalisadores foram utilizados pela primeira vez e recuperados lavados e reutilizados em novas reações de oxidação de cicloexano.

Observa-se na Tabela 15, que após processos recuperação e re-uso dos sólidos catalisadores (reciclagem) poucas perdas na eficiência catalítica foram observadas (reações 2-4 e 10-12), o que mostra que o catalisador pode ser reutilizado.

No entanto, quando o sólido FeTDFPP-HDLA (reação 6) foi utilizado observou-se uma queda significativa no rendimento, isso pode sugerir que o catalisador sofre parcial desancoragem da superfície após o primeiro uso, pelos processos de lavagem, centrifugação, ou ainda ocorrer um processo de rearranjo da estrutura do suporte de tal maneira a se tornar menos acessíveis aos reagentes da reação. A ferroporfirina imobilizada neste suporte é aquela que não apresenta cargas negativas no anel porfirínico. Tal ausência de cargas pode justificar sua parcial lixiviação do suporte. No entanto, após a primeira reutilização, o rendimento se estabiliza o que também mostra que o catalisador pode ser reutilizado.

Como pode ser observado na Tabela 10, o sólido que apresentou o melhor desempenho catalítico frente à oxidação do cicloexano e poucas perdas de eficiência

catalítica após processos de reciclagem foi o FeTPFPFPP-HDLTRI (reação 6), para este sólido foi feito um estudo da influência do tempo nos rendimentos de reação.

Na catálise homogênea, em geral, não se espera melhores rendimentos catalíticos com o aumento do tempo de reação, se o tempo ideal foi utilizado. Já para a catálise heterogênea, é esperado que o aumento do tempo leve a melhores rendimentos, como pode ser observado na Figura 48. Isso pode ser explicado pelo maior acesso e tempo de exposição a espécie catalítica imobilizada, o que pode favorecer a catálise.

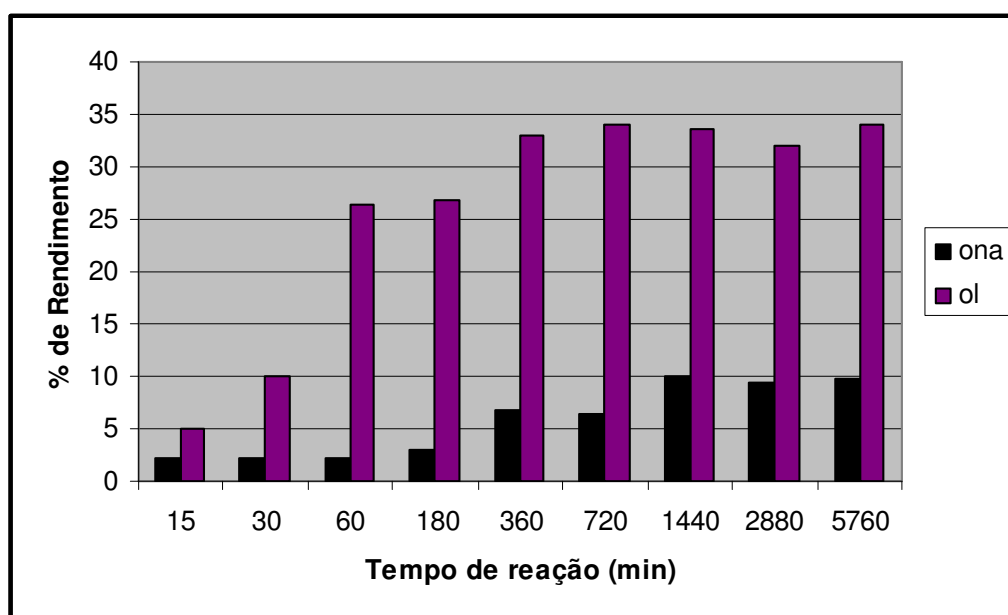


Figura 48: Estudo da variação dos rendimentos de reação em função do tempo de reação de catalise de oxidação do cicloexano utilizando o sólido FeTPFPFPP-HDLTRI como catalisador.

Como pode ser observado na Figura 48, o tempo ideal de reação é por volta de uma hora, visto que neste tempo é observado seletividade e eficiência catalítica.

O aumento do tempo, apesar de levar a melhores rendimentos, apresentou uma queda na seletividade. A partir de 6 horas de reação, o equilíbrio na formação do cicloexanol é atingido (34%), e após este tempo é observado que o álcool formado é re-oxidado a cicloexanona.

Comparando os resultados obtidos até o momento neste trabalho, com os trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa, com HDL e a mesma ferroporfirina [Fe(TDFSP)], observa-se neste trabalho rendimentos inferiores aos observados, por exemplo, com o suporte HDL MgAl intercalado com ânions glicinato (que apresentou seletividade para o álcool com rendimentos de até 45%) [49] e

semelhantes aos observados para a ferroporfirina intercalada nos HDL Zn/Al (que apresentou 21% de cicloexanol e <1% de cicloexanona) [50]

Processos de reutilização dos sólidos catalíticos foram investigados, uma vez que dados da literatura, mostram que quando esta ferroporfirina ([Fe(TDFSP)]) foi imobilizada no HDL Mg/Al intercalada com ânions glicinato, obteve-se rendimentos superiores aos observados no 1º uso, após processos de reutilização (1ª e 2ª reutilização, obteve-se rendimentos de 45% e 85% para formação do cicloexanol respectivamente) [49]. Neste trabalho, resultados semelhantes aos obtidos no primeiro uso foram observados após processos de reciclagem (Tabela 15).

Muitos estudos já foram realizados em nosso grupo de pesquisa com esta ferroporfirina [Fe(TPFPP)] imobilizada em diferentes suportes tais como no argilomineral caulinita, na sílica e no HDL Mg/Al e funcionalizado [38,40]. Em um trabalho recente desenvolvido pelo grupo onde a ferroporfirina foi imobilizada em um HDL MgAl previamente funcionalizado pelo silano 3-APTS [38], observou-se uma seletividade para a cetona. Tal comportamento não foi observado neste trabalho para os sólidos obtidos com esta ferroporfirina imobilizada nos HDL.

Apesar dos rendimentos obtidos até o momento neste trabalho serem inferiores aos reportados pelo grupo em alguns casos (por exemplo, para o sistema HDL MgAl-3APTS-Fepor, 36% de álcool e 57% de cetona, dando uma seletividade de 1,6 para a cetona) com a mesma ferroporfirina, no trabalho aqui descrito temos casos de um catalisador mais seletivo (por exemplo o HDLTRI onde observou-se 26,4% de álcool e 2,2 % de cetona, dando uma seletividade de 12 para o álcool).

Os resultados obtidos com esta e outras ferroporfirinas obtidas neste trabalho quando comparados com outros trabalhos já desenvolvidos em nosso grupo mostram a importância da escolha do suporte adequado para a imobilização de espécies catalíticas como estratégia para a obtenção de sólidos para catálise heterogênea eficientes e seletivos.

Os resultados obtidos na hidroxilação do cicloexano são inferiores aos reportados na literatura para a mesma ferroporfirina [Fe(TPFPP)] imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel. (63% de cicloexanol) [114]. No entanto, após processos de reutilização o rendimento cai drasticamente para 20 %, resultado este similar ao obtido para esta ferroporfirina imobilizada no HDLTRI.

Na literatura encontram muitos trabalhos que utilizam ferroporfirinas imobilizadas em diferentes suportes inorgânicos como catalisadores na oxidação de substratos orgânicos, os resultados aqui apresentados estão próximos aos reportados na literatura, onde para o cicloexano, por exemplo, encontram resultados próximos a 40% após 24 horas de reação [115].

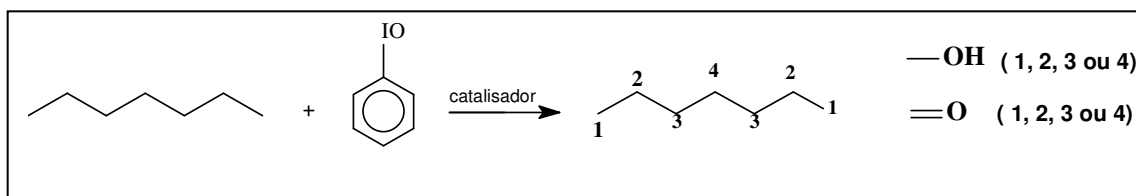
A eficiência das metaloporfirinas como catalisadores está associada com a estrutura das porfirinas e substituição por diferentes substituintes. Os resultados aqui apresentados são ao mesmo tempo superiores e inferiores aos relatados na literatura, uma vez, que é dependente do conjunto ferroporfirina/suporte. A catálise heterogênea, ainda de maneira geral foi semelhante ou inferior catálise heterogênea, como de maneira geral é observada na literatura. No entanto para alguns sólidos desenvolvidos neste trabalho, obtiveram-se rendimentos que são superiores aos obtidos em meio homogêneo, sendo que a grande vantagem da catálise heterogênea é a possibilidade de reciclagem do catalisador.

4.7.3. Oxidação do Heptano

Os sólidos que apresentaram melhor atividade catalítica frente a oxidação do cicloexano foram também testados na oxidação do heptano.

O heptano é um alcano linear, mais resistente a oxidação. A oxidação do heptano pode levar a formação de diferentes álcoois e cetonas (nas posições 1, 2, 3 e 4 da cadeia carbônica).

Muitos sistemas catalíticos de oxidação de alcanos lineares baseados em metaloporfirinas foram desenvolvidos nos últimos anos, no entanto poucos sistemas apresentaram seletividade para as posições terminais.



Equação 4.7.3: Representação esquemática da oxidação do heptano.

Apesar da dificuldade de se obter catalisadores que sejam eficientes e seletivos para este tipo de oxidação, a pesquisa é intensa visto que os produtos derivados da oxidação, tais como álcoois e cetonas são importantes para a indústria sendo que a oxidação de posições terminais é grande desafio para a pesquisa.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos na oxidação do heptano utilizando iodosilbenzeno como oxidante.

Como pode ser observado na Tabela 16, os catalisadores heterogêneos utilizados, assim com na oxidação do cicloexano, foram eficientes e seletivos para álcoois quando o substrato utilizado foi o heptano. (reações 2 e 7).

Tanto em catálise homogênea como heterogênea observa-se seletividade para a formação de álcoois.

Quando se utilizou a ferroporfirina [Fe(TPFPP)] imobilizada no HDLTRI (reação 2), observou-se uma boa seletividade e eficiência catalítica, quando comparada a catálise homogênea (reação 1), sendo que majoritariamente são formados os álcoois nas posições 2 e 3 que são as posições energeticamente de mais fácil oxidação (rendimentos estatisticamente maiores). No entanto, observou-se também álcool na posição 1, sendo superior ao observado em meio homogêneo.

Tabela 16: Resultados obtidos nas reações de oxidação do heptano catalisadas pelas FePor [Fe(TPFPP)], [Fe(TDFPP)] e [Fe(TDFSPP)] em solução (catálise homogênea) e imobilizadas (catálise heterogênea).

Sólido ^a	Reação	Heptano / (%)									
		1- ol	2- ol	3- ol	4- ol	ol total	2- ona	3- ona	4- ona	ona total	ol/ ona
FeTPFPP	1	1,7	15,0	15,2	1,7	33,6	<1	1	<1	2	16,8
FeTPFPP-HDLTRI	2	3,5	10,2	10,6	5,0	29,3	-	3,5	-	3,5	8,4
1ª reutilização	3	3,0	10,0	9,0	4,0	26,0	-	2,0	-	3,0	8,6
FeTDFPP	4	1,7	7,9	7,9	3,6	21,1	-	1,2	<1	-	-
FeTDFPP-HDLA	5	1,5	-	-	-	1,5	-	2,0	-	2,0	0,7
FeTDFSPP	6	2	3	3	-	8	-	-	<1	<1	-
FeTDFSPP-HDLTRI	7	-	-	-	5,0	5,0	-	-	3,0	3,0	1,7

^aproporção em quantidade de matéria de ferroporfirina/oxidante/substrato (1:50:5000 - mol). Tempo de reação: 1 h. O rendimento da reação foi calculado baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada na reação.

Como já observado na oxidação do cicloexano e cicloocteno, o sólido FeTPFPP-HDLTRI é o que apresenta melhor desempenho catalítico. Sendo assim, processos de reciclagem deste catalisador foram efetuados. Observa-se após o 1º uso pouca perda na eficiência catalítica, mostrando que o catalisador pode ser reutilizado, o que é uma vantagem frente a catálise homogênea.

Quando a ferroporfirina [Fe(TDFPP)] foi imobilizada no HDLA (reação 5) observam-se resultados inferiores ao observados na catálise homogênea. No entanto, apesar de baixo rendimento, observa-se a formação preferencial do álcool na posição 1, posição esta de difícil oxidação.

Quando a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] foi utilizada em catálise heterogênea (reação 7), resultados semelhantes aos observados para a catálise homogênea (reação 6) são observados na formação do álcool e cetona totais. No entanto, observa-se uma mudança de seletividade, sendo formados preferencialmente produtos de oxidação na posição 4.

Nas reações feitas na ausência do catalisador nenhuma formação significativa de produto foi observada, indicando que os rendimentos obtidos são oriundos da atividade catalítica das ferroporfirinas.

Estes resultados preliminares mostram que diferentes estratégias de imobilização levam a catalisadores com propriedades distintas e interessantes. Como pode ser observado, dependendo do modificador presente na estrutura do HDL, obtém-se um catalisador seletivo para cetona ou álcool. Assim como a mudança nos tempos de reação levaram a seletividade diferenciada.

Os sólidos metaloporfirínicos imobilizados apresentam como principal vantagem em comparação à reação catalítica homogênea, a possibilidade de sua reutilização após a catálise, além do que, em meio heterogêneo, a atividade catalítica não é dependente da solubilidade. Este fato somado à não observação aparente da destruição do catalisador, tornam a imobilização uma alternativa interessante.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Porfirinas base livre foram obtidas e caracterizadas através do processo de síntese e sulfonação do anel porfirínico.

Foi possível realizar a síntese de hidróxidos duplos lamelares com o ânion nitrato intercalado e não foi observada a presença do ânion carbonato intercalado. Os diferentes sólidos obtidos foram também adequados a processos de esfoliação em solvente formamida obtendo-se sólidos de HDL esfoliado na concentração de 10 g L^{-1} .

Os HDL esfoliados obtidos neste trabalho foram também funcionalizados por processo de troca iônica e sob condições de refluxo com diferentes grupos orgânicos. O modo como estes compostos estão ligados ao HDL está ainda sob investigação. Todos os sólidos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de UV-Vis, FTIR, DRX. Foram obtidos sólidos adequados para a imobilização de diferentes ferroporfirinas neutras e aniônicas.

Os sólidos resultantes da imobilização de ferroporfirinas nos diferentes HDL preparados neste trabalho foram caracterizados por diferentes técnicas que mostraram que a imobilização ocorreu em geral de maneira superficial nas lamelas do suporte. Exceção a este fato foi observado para a ferroporfirina [Fe(TPFPP)] imobilizada no suporte HDL-TRI onde análises indicaram um possível processo de intercalação da ferroporfirina entre as lamelas do HDL sugerindo assim um processo de intercalação.

A catálise é um processo químico importante, que transforma matéria-prima barata, para a obtenção de produtos importantes para a humanidade. Os sistemas catalíticos são importantes tanto do ponto de vista econômico, como ambiental e de sustentabilidade.

A oxidação controlada de alcanos, alcenos, aromáticos e hidrocarbonetos é uma das mais importantes tecnologias para conversão de derivados de petróleo em produtos de grande valor comercial. Um bom exemplo é a oxidação do cicloexano, que fornece cicloexanona, um composto que é utilizado como matéria-prima em vários processos industriais incluindo a produção de fibras. As rotas normalmente empregadas neste processo fazem uso de catalisadores metálicos, tais como sais de cobalto para promover um aumento na velocidade de reação e seletividade.

Contudo, existem desvantagens para estes processos, tais como a alta energia envolvida no processo e baixa seletividade para os produtos desejados, que levam à geração de subprodutos indesejáveis.

No sistema biológico, várias enzimas que contêm um grupo heme ou não-heme como o sítio ativo, como por exemplo, os citocromos P-450 e

as metanomonooxigenases respectivamente, são capazes de transportar a oxidação seletiva de hidrocarbonetos sob condições brandas. A capacidade do citocromo P-450 para catalisar a hidroxilação de alcanos tem atraído uma atenção considerável para a pesquisa e desenvolvimento de sistemas biomiméticos para a ativação da ligação C-H. Metaloporfirinas com diferentes substituintes, principalmente os volumosos ou halogenados, têm sido estudados como catalisadores para a oxidação do cicloexano, onde bons resultados foram obtidos tanto em seletividade, como em rendimento.

No entanto, os altos custos destes compostos inviabilizam o seu uso como catalisadores em processos industriais. Sendo assim, grandes esforços têm sido realizados na obtenção de sistemas *in vitro* que mimetizem o sítio ativo dessas enzimas, de modo a obter catalisadores que sejam ao mesmo tempo seletivos, eficientes e com baixo custo. Uma alternativa interessante explorada nos últimos anos é a imobilização destes compostos que apresentam excelentes rendimentos e seletividade em catálise homogênea em suportes inorgânicos, tais como sílica, argilas, vidros porosos e compostos lamelares, o que torna o processo mais barato, devido a possibilidade de reciclagem do catalisador.

Neste trabalho, a atividade catalítica das diferentes ferroporfirinas imobilizadas em diferentes suportes foi investigada. Para isso diferentes substratos orgânicos foram utilizados na presença do oxidante iodosilbenzeno. Todos os sólidos obtidos através da imobilização das diferentes ferroporfirina nos diferentes sólidos suportes baseados em HDL apresentaram eficiência catalítica e seletividades inusitadas.

Foi observado também que a atividade catalítica está diretamente relacionada à estrutura da ferroporfirina, assim como do suporte com que ela interage.

Na oxidação do cicloocteno, obteve-se resultados superiores ou semelhantes aos observados em meio homogêneo, quando o sólido FeTPFPP-HDLTRI foi utilizado como catalisador, observou-se um rendimento próximo 100% para a formação do ciclooctenóxido, resultado este superior ao observado em catálise homogênea, o que viabiliza o processo, uma vez que processos de reciclagem são viáveis em catálise heterogênea.

Na oxidação do cicloexano, por exemplo, a mesma ferroporfirina [Fe(TDFSP)] imobilizada nos HDL modificados com diferentes grupamentos orgânicos apresentou eficiência e seletividade distintas. Tais resultados mostram uma dependência da interação suporte/complexo. Resultados preliminares de catálise mostraram que diferentes estratégias de imobilização geram catalisadores com propriedades distintas e interessantes.

Quando a ferroporfirina [Fe(TDFSPP)] foi imobilizada em HDL modificados com ânions contendo grupamento fosfonatos, observou-se uma seletividade para a formação de cicloexanona na oxidação do cicloexano.

A investigação do tempo de reação, assim como oxidação utilizando cicloexanol como substrato mostrou que a cetona formada é proveniente de processos de re-oxidação do cicloexanol.

Para os demais sólidos obtidos, observou-se a seletividade característica observada na catálise homogênea utilizando ferroporfirinas (seletividade para a formação do cicloexanol).

Os sólidos que apresentaram a melhor atividade catalítica foram investigados em processos de reutilização, onde se observou pouca perda da atividade catalítica, o que mostra que o catalisador é reutilizável.

Estes sólidos também foram investigados como catalisadores na oxidação de um substrato mais inerte (o heptano) e modestos resultados foram obtidos, porém com seletividade, destacando-se o sólido FeTPFPP-HDLTRI que apresentou cerca de 30% na formação de heptanol com seletividade.

Em nosso grupo têm sido investigados diversos suportes para a imobilização de metaloporfirinas. A obtenção de diferentes suportes é interessante uma vez, que tais sistemas podem ser estudados comparativamente. Tais suportes foram investigados como sólidos para a imobilização de diferentes metaloporfirinas, obtendo-se assim catalisadores que possam ser reutilizados. Neste trabalho, somado aos resultados já obtidos em nosso grupo pudemos comprovar que dependendo da estrutura da ferroporfirina, da estrutura do suporte e das interações ferroporfirina/suporte interessantes resultados de eficiência catalítica e seletividade podem ser obtidos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Ricoux, Q. Raffy, J. P. Mahy, C. R. Chimie 10 (2007) 684.
- [2] D. Mansuy, C. R. Chimie 10 (2007) 392.
- [3] D. Mansuy, Coord. Chem. Rev. 125 (1993) 129.
- [4] A. E. Shilov, G. B. Shulpin, Chem. Rev. 97 (1997) 2879.
- [5] K. M. Susanta, S. Parasuraman, Topic. Catal. 22 (2003) 17.
- [6] T. L. Poulos, Biochem. Biophys. Res. 338 (2005) 337.
- [7] E. M. Isin, F. P. Guengerich, Biochim. Biophys. Acta 1770 (2007) 314.
- [8] D. Garfinkel, Arch. Biochem. Biophys. 77 (1958) 493.
- [9] M. Klingenberg, Arch. Biochem. Biophys. 75 (1958) 376.
- [10] B. Meunier, S. P. Visser, S. Shaik, Chem. Rev. 104 (2004) 3947.
- [11] W. J. Song, Y. O. Ryu, R. Song, W. Nam, J. Biol. Inorg. Chem. 10 (2005) 294.
- [12] J. P. Collman, P. D. Hampton, J. I. Brauman, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 2977.
- [13] S. Nakagaki, F. Wypych, J. Coll. Interf. Sci. 315 (2007) 412.
- [14] M. Costas, K. Chen, L. Que Jr, Coord. Chem. Rev. 200-202 (2000) 517.
- [15] J. T. Groves, J. Inorg. Biochem. 100 (2006) 434.
- [16] R. Davydov, T. M. Makris, V. Kofman, D. E. Werst, S. G. Sligar, B. M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 1403.
- [17] R. J. Abraham, I. Marsden, Tetrahedron 48 (1992) 7489.
- [18] J. T. Groves, G. A. McClusky, R. E. White, J. Coon Bioch. Bioph. Res. Commun. 81 (1978) 154.
- [19] J. T. Groves, Inorg. Chim. Acta 79 (1983) 64.
- [20] John T. Groves, William J. Kruper, Thomas E. Nemo, Richard S. Myers, J. Mol. Catal. A: Chem. 7 (1980) 169.
- [21] Y. Watanabe, J. T. Groves, Enzym. 20 (1992) 405.
- [22] D. Dolphin, T. G. Traylor, L. Y. Xie, Acc. Chem. Res. 30 (1997) 251.
- [23] K. S. Suslick, em "The Porphyrin Handbook", K. Kadish, K. Smith, R. Guillard, Eds., Academic Press, New York (1999).
- [24] A. J. Appleton, S. Evans, J. R. L. Smith, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1995) 281.
- [25] M. E. Kosal, K. Suslick, J. Sol. St. Chem. 152 (2000) 87.
- [26] T. G. Traylor, W. P. Fann, D. Bandyopadhyay, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 8009.
- [27] T. G. Traylor, C. Kim, W. P. Fann, C. L. Perrin, Tetrahedron 54 (1998) 7977.
- [28] T. K. With, Int. J. Biochem. 11 (1980) 189.
- [29] F. Wypych, G. A. Bubniak, M. Halma, S. Nakagaki, J. Coll. Int. Sci. 264 (2003) 203.

- [30] F. L. Benedito, S. Nakagaki, A. A. Saczk, P. G. Peralta-Zamora, M. C. M. Costa, *Appl. Catal. A Gen.* 250 (2003) 1.
- [31] S. Nakagaki, F. L. Benedito, F. Wypych, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 217 (2004) 121.
- [32] A. Maldotti, R. Amadelli, C. Bartocci, V. Carassiti, E. Polo, G. Varani, *Coord. Chem. Rev.* 125 (1993) 143.
- [33] M. A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Kleemiss, J. F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 113 (1996) 343.
- [34] P. Battioni, R. Iwanejkob, D. Mansuy, T. Mlodnicka, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 82 (1994) 653.
- [35] T. G. Traylor, C. Kim, J. L. Richards, F. Xu, C.L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 4641.
- [36] J. T. Groves, T. E. Nemo, R. S. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1032.
- [37] S. Nakagaki, G. S. Machado, M. Halma, A. A. S. Marangon, K. A. D. F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, *J. Catal.* 242 (2006) 110 .
- [38] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 243 (2006) 44.
- [39] M. Halma, F. Wypych, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Porp. Phthal.* 6 (2002) 502.
- [40] G. S. Machado, K. A. D. F. Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 283 (2008) 99.
- [41] Y. Iamamoto, Y. M. Idemori, Y.M., S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 99 (1995) 187.
- [42] S. Nakagaki, F. Wypych, M. Halma, F. L. Benedito, G. R. Friedermann, A. Bail, G. S. Machado, S. M. Drechsel, *Met. Mat. Proc.* 17 (2005) 363.
- [43] G. Huang, S. Liu, Y. Guo, A. Wang, J. Luo, C. Cai, *Appl. Catal. A: Gen.* 358 (2009) 173.
- [44] V. P. Barros, A. L. Faria, T. C. O. MacLeod, L. A. B. Moraes, M. D. Assis, *Int. Biodet. Biod.* 61 (2008) 337.
- [45] E. A. Vidoto, M. S. M. M., Fábio S. Vinhado, Katia J. Ciuffi, O. R. Nascimento, Y. Iamamoto, *J. Non-Cryst. Sol.* 304 (2002) 151.
- [46] M. J. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191.
- [47] S. Nakagaki, A. R. Ramos, F. L. Benedito, P. G. Peralta-Zamora, A. J. G. Zarbin, *J. Mol. Catal. A :Chem.* 185 (2002) 203.
- [48] A. M. Machado, F. Wypych, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Coll. Interf. Sci.* 254 (2002) 158.
- [49] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G. G. C. Arízaga, F. Wypych, *J. Coll. Interf. Sci.* 281 (2005) 417.
- [50] M. Halma, K. A. D. F. Castro, Taviot-Gueho C., V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 257 (2008) 233.

- [51] S. Nakagaki, K. A. D. F. Castro, G. S. Machado, M. Halma, S. M. Drechsel, F. Wypych, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1672.
- [52] S. Nakagaki, A. S. Mangrich, F. Wypych, Inorg. Chim. Acta 254 (1997) 213.
- [53] C. Tseng, H. Hsueh, C. Chen, Comp. Sci. Tec. 67 (2007) 2350.
- [54] L. Li, R. Ma, Y. Ebina, N. Iyi, T. Sasaki, Chem. Mater. 17 (2005) 4386.
- [55] C. R. Gordijo, V. R. L. Constantino, D. O. Silva, J. Sol. State Chem. 180 (2007) 1967.
- [56] V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, J. Sol. State Chem. 153 (2000) 301.
- [57] S. Aisawa, S. Sasaki, S. Takahashi, H. Hirahara, H. Nakayama, E. Narita, J. Phys. Chem. Sol. 67 (2006) 920.
- [58] A. Lerf, J. Phys. Chem. Sol. 65 (2004) 553.
- [59] E. L. Crepaldi, J. B. Valim, Quim. Nova 21, 3 (1998) 300.
- [60] M. Xue, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, S. Kobayashi, M. Ohnishi, A. Doi, J. Sol. Sta. Chem. 177 (2004) 1624.
- [61] E. M. Sabbar, M. E. Roy, F. Leroux, J. Phys. Chem. Sol. 67 (2006) 2419.
- [62] V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, Appl. Clay Sci. 18 (2001) 3.
- [63] S. Vial, V. Prevot, F. Leroux, C. Forano, Microp. Mesop. 107 (2008) 190.
- [64] F. Wypych, G. G. C. Arízaga, Quim. Nova 28 (2005) 24.
- [65] S. Bonnet, C. Forano, J. Besse, Mat. Res. Bull. 33 (1998) 783.
- [66] J. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete, Appl. Clay Sci. 27 (2004) 95.
- [67] C. A. S. Barbosa, P. M. Dias, A. C. Ferreira, V. R.L. Constantino, Appl. Clay Sci. 28 (2005) 47.
- [68] R. Ma, Z. Liu, L. Li, N. Iyi, T. Sasaki, J. Mater. Chem. 16 (2006) 3809.
- [69] N. Iyi, Y. Ebina, T. Sasaki, Lang. 24 (2008) 5591.
- [70] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds; Academic: New York, (1981).
- [71] G. W. Parshall, S. D. Ittel, Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes, Segunda edição; Wiley-Interscience: New York (1992).
- [72] M. Halma, K. A. D. F. Castro, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, J. Mol. Catal. A: Chem in press (2009).
- [73] K.S. Suslick, Bioinorganic Systems 5 (1996) 13.
- [74] A. McDonald, B. Scott, G. Villemure, Microp. Mesop. Mat. 120 (2009) 263.
- [75] A. C. V. Coelho, P. S. Santos, Quim. Nova 30 (5) (2007) 1282.
- [76] M. J. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. G. Bell, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 191.
- [77] B. R. Cook, T. J. Reinert, K. S. Suslick, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7821.

- [78] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Editora John Wiley e Sons Inc., NY, (1992).
- [79] R. M. Hanson, *Chem. Rev.* 91 (1991) 437.
- [80] F. A. Sigoli, M. R. Davolos, M. Jafelicci, *J. Alloys Comp.* 262 (1997) 292.
- [81] K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* 89 (1989) 431.
- [82] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* 103 (2003) 2457.
- [83] W. Nam, I. Kim, M. H. Lim, H. J. Choi, J. S. Lee, G. H. Jang, *Chem. Eur.* 8 (2002) 2067.
- [84] T. G. Traylor, S. Tsuchiya, Y.-S. Byrn, C. Kim., *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2775.
- [85] J.T. Groves, D.V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2177.
- [86] Sharefkin, J. C., Saltzmann, H. *Org. Synth* 43, 62 (1963).
- [87] Vogel, A. I. *Análise Química Quantitativa*, 5ª ed., Editora Guanabara Koogan
- [88] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827.
- [89] A. M. Rocha-Gonsalves, J. M. T. B. Varejão, M. M. Pereira, *J. Heter. Chem.* 28 (1991) 635.
- [90] H. Turk, W. T. Ford, *J. Org. Chem.* 51 (1991) 1253.
- [91] S. Letaief, C. Detellier, *Chem. Commun.* 2613 (2007).
- [92] Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 5th ed. (1997).
- [93] T. C. Woon, A. Shirazi, T. C. Bruice *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3845.
- [94] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [95] F. Leurox, J. Ganchon, J. P. Besse, *J. Sol. Stat. Chem.* 177 (2004) 245.
- [96] M. Gouterman, *J. Mol. Spec.* 6 (1961) 138.
- [97] J. C. Ribelatto, A. L. Poli, L. M. Moreira, H. Imasato, *Quim. Nova*, 29 (2006) 666.
- [98] M. Arco, S. Gutierrez, C. Martin, V. Rives, J. Rocha, *J. Sol. Stat. Chem.* 151, 272 (2000).
- [99] L. Wang, G. Wu, D. G. Evans, *Mat. Chem. Phys.* 104 (2007) 133.
- [100] H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata *J. Coll. Int. Sci.* 300 (2006) 648.
- [101] L. Zhang, J. Zhu, X. Jiang, D. G. Evans, F. Li, *J. Phys. Chem. Sol.* 67 (2006) 1678.
- [102] S. Bhauacharjee, T. J. Dines, *J. Catal.* 225 (2004) 405.
- [103] T. Hibino, M. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 653.
- [104] U. Constantino, M. Casciola, L. Massinelli, M. Nocchetti, R. Vivani, *Sol. St. Ion.* 97 (1997) 203.
- [105] O. P. Amarante Junior, T. C. R. Santos *Quim. Nova*, 25 (2002) 589.

- [106] F. Li, L. Zhang, D. G. Evans, C. Forano, X. Duan, *Therm. Act.* 424 (2004) 15.
- [107] F. Li, Y. Wang, Q. Yang, D. G. Evans, C. Forano, X. Duan, *J. Haz. Mat. B* 125, (2005) 89.
- [108] V. Rives, M. A. Ullibbarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999)61.
- [109] K. Lang, P. Bezdzicka, J. L. Bourdelande, J. Hernando, I. Jirka, E. Kaffunková, F.Kovanda, P. Kubát, J. Mosinger, D. M. Wagnerová, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3822.
- [110] D. R. Leanord, J. R. Lindsay-Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1991) 25.
- [111] P. Inchley, J. R. Lindsay-Smith, R. J. Lower, *New J. Chem.* 13 (1989) 669.
- [112] C. Piovezan, K. A. D. F. Castro, S. M. Drechsel, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A: Gen* 293 (2005) 104.
- [113] K. J. Ciuffi, E. J. Nassar, L. A. Rocha, Z. N. Rocha, S. Nakagaki, G. Mata, R. Trujilano, M. A. Vicente, S. A. Korili, A. Gil, *Appl. Catal. A : Gen* 319 (2007)157.
- [114] A. L. Faria, C. Airoidi, F. G. Doro, M. G. Fonseca, M. D. Assis, *Appl. Catal. A: Gen* 268 (2004) 217.
- [115] Y. Iamamoto, K. J. Ciuffi, H. C. Sacco, L. S. Iwamoto, O. R. Nascimento, C. M. C. Prado, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 116 (1997) 405.